

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-323768

(P2002-323768A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002. 11. 8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 1 0 0
12/22		12/22	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 129 頁)

(21) 出願番号 特願2002-43492(P2002-43492)

(22) 出願日 平成14年2月20日 (2002. 2. 20)

(31) 優先権主張番号 特願2001-45214(P2001-45214)

(32) 優先日 平成13年2月21日 (2001. 2. 21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 水谷 一良
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 高橋 表
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

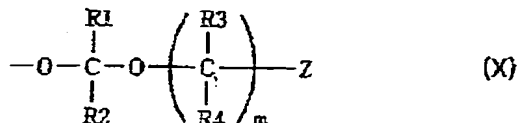
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 レジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動が改善されたポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 特定構造の酸分解性基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する下記一般式 (X) の樹脂、及び活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

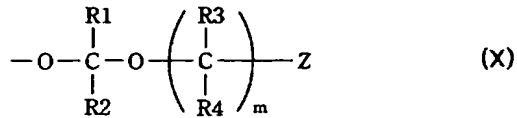


(一般式 (X) 中、R1及びR2は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R3及びR4は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Zは、置換基を有していてもよいフェニル基又は脂環基を表す。mは1～20の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び(b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【化1】



一般式(X)中、R1及びR2は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R3及びR4は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Zは、置換基を有していてもよいフェニル基又は脂環基を表す。mは1～20の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク等の製造に用いるポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトリソレジスト組成物として、米国特許第4,491,628号明細書、欧州特許第29,139号明細書等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅型ポジレジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】上記化学増幅型ポジレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、更に酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂、酸分解性基を有する低分子溶解阻止化合物、及び光酸発生剤から成るハイブリット系に大別できる。

【0004】特開平9-319092号公報において、オキシ連結を導入したアセタール基を導入した樹脂が定在波低減効果等に効果があるとして開示されている。また、特開平10-221854号公報では、置換アセタール基のユニットを持つ樹脂が開示されている。しかしながら、これらのアセタール基を有する樹脂では、電子線レジストとして用いた場合、電子線後方散乱の影響が強く現れ、得られるレジストパターンが逆テーパ形状のプロファイルとなった。更に電子線照射装置の真空チ

ャンバー中での引き置き時間による線幅変動の改善も望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子線、X線、又はEUV(Extreme Ultraviolet)等の活性放射線による照射用のレジストとして、得られるパターンプロファイルの形状が優れ、更に照射装置の真空チャンバー中での引き置き時間による線幅変動も改善された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

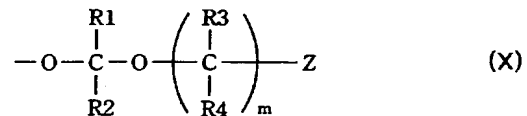
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構造の酸分解性基を有する化合物を有するポジ型レジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係るポジ型レジスト組成物は下記構成である。

(1) (a) 下記一般式(X)で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び(b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)を含有することを特徴とするポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0007】

【化2】



【0008】一般式(X)中、R1及びR2は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R3及びR4は、同一でも異なってもよく、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Zは、置換基を有していてもよいフェニル基又は脂環基を表す。mは1～20の整数を表す。

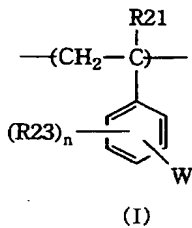
【0009】更に、好ましい態様として以下の構成を挙げることができる。

(2) 樹脂(a)が下記一般式(I)及び一般式(III)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする上記(1)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0010】

【化3】

3



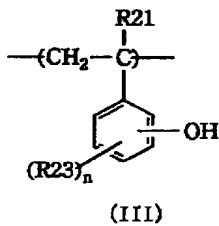
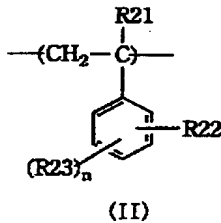
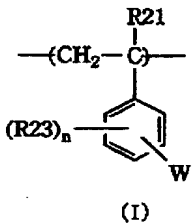
【0011】式(I)及び(III)中、R21は水素原子又はメチル基を表し、R23は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。nは1～3の整数を表す。Wは上記一般式(X)で示される基を表す。

【0012】(3)樹脂(a)が、下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂であることを特徴とする上記

(1)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0013】

【化4】



【0014】式(I)～(III)中、R21は水素原子又はメチル基を表し、R22は酸の作用により分解しない基を表し、R23は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基又はアシロキシ基を表す。nは1～3の整数を表す。Wは上記一般式(X)で示される基を表す。

(4)下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位の比率が下記■～■の条件を満たすことを特徴とする(3)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

■ $0.10 < (I) / (I) + (II) + (III) < 0.25$

■ $0.01 < (II) / (I) + (II) + (III) < 0.15$

■ $(I) > (II)$

4

■ $0.5 < (I) / (I) + (II) < 0.85$

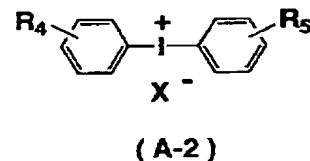
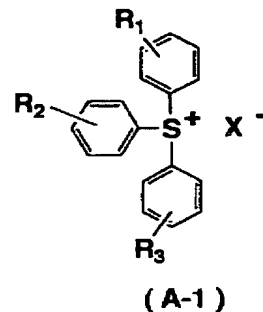
(式中、(I)、(II)、(III)は、各々、一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)で示される構造単位のモル分率を表す。)

【0015】(5)式(X)において、R1及びR2の少なくともひとつは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0016】(6)上記(b)活性放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(A-1)、(A-2)、(A-3)、(A-4)、(A-5)、(A-6)及び(A-7)で表される化合物のうち少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0017】

【化5】



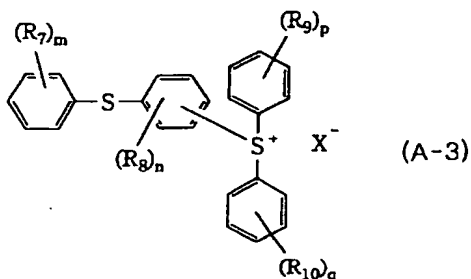
【0018】式(A-1)、(A-2)中、R1～R6は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は-S-R6基を示す。R6はアルキル基、又はアリール基を示す。X-は、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するか、1～5個のハロゲン原子を有するか、若しくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～10のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0019】

50

5

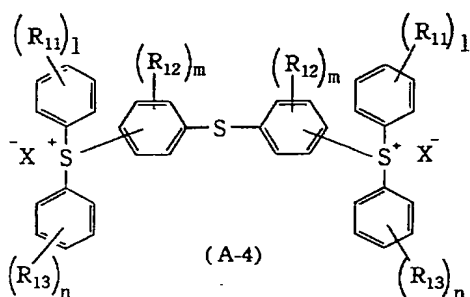
【化6】



【0020】式(A-3)中、 $R_7 \sim R_{10}$ は、同一でも異なってもよく、各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子を示す。 X^- は、上記と同義である。 m 、 n 、 p 及び q は、各々1～3の整数を示す。

【0021】

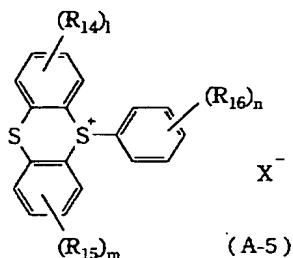
【化7】



【0022】式(A-4)中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は-S- R_6 基を示す。 R_6 、 X^- は上記と同義である。 1 、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。 1 、 m 及び n が各々2又は3の場合、2～3個の $R_{11} \sim R_{13}$ のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成してもよい。

【0023】

【化8】



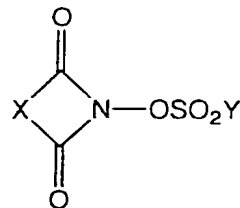
【0024】式(A-5)中、 $R_{14} \sim R_{16}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は-S- R_6 基を示す。 R_6 、 X^- は前記と同義である。 1 、 m 及び n は、同じでも異なってもよく、1～3の整数を示す。 1 、 m 及び n が各々2又は3の場合、2

6

～3個の $R_{14} \sim R_{16}$ のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素から成る環を形成してもよい。

【0025】

【化9】

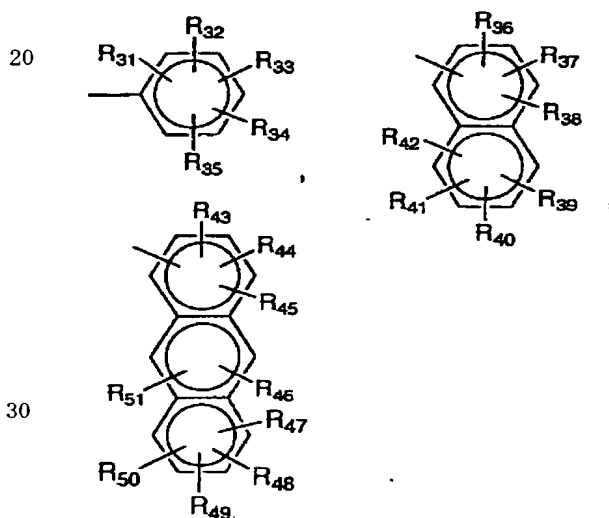


(A-6)

【0026】式(A-6)中、 Y は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基、

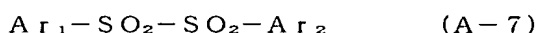
【0027】

【化10】



【0028】で表される基を示す($R_{31} \sim R_{51}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アシロキシ基、アラルキル基もしくはアルコキシカルボニル基、又はホルミル基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、もしくはシアノ基を示し、 $R_{31} \sim R_{36}$ 、 $R_{36} \sim R_{42}$ 及び $R_{43} \sim R_{51}$ はそれぞれの群のうちの2つが結合して炭素原子及び/又はヘテロ原子からなる5～8員環を形成してもよい)。また、 Y は別のイミドスルホネート化合物の残基と結合していてもよい。 X は置換基を有していてもよい直鎖、分岐アルキレン基、置換基を有していてもよいヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環環状アルキレン基、置換されていてもよい直鎖、分岐アルケニレン基、置換されていてもよいヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環環状アルケニレン基、置換されていてもよいアリー

レン基、置換されていてもよいアラルキレン基を示す。
また、Xは別のイミドスルホネート残基と結合していてもよい。



式(A-7)中、 Ar_1 、 Ar_2 は、同一でも異なってもよく、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

【0029】(7)上記(b)活性放射線の照射により酸を発生する化合物が、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(PAG3)及び(PAG4)で表される化合物のうち少なくとも1種であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0030】

【化11】



【0031】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0032】(8)更に、活性放射線の照射によりフッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物、及び、活性放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物の少なくともいずれかを含有することを特徴とする上記(7)に記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0033】(9)さらに環状アミン化合物を含有することを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

(10)さらにフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤又はその両方を含有することを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

(11)酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物をさらに含むことを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載のポジ型電子線、X線又はEUV用レジスト組成物。

【0034】
【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。
(a) -1: 上記一般式(X)で示される基を有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

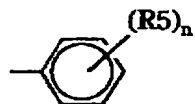
一般式(X)における R_1 、 R_2 のアルキル基として

は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4個のアルキル基が挙げられる。 R_3 、 R_4 は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。ここで、アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは1～20であり、例えば、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*i*-ノニル基、*t*-デカノイル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、好ましくは炭素数3～30、さらに好ましくは3～20であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカノイル基等が挙げられる。 R_1 及び R_2 の少なくともひとつは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましい。

【0035】Zは、置換基を有していてもよいフェニル基または脂環基を表す。Zとしての置換基を有していてもよいフェニル基としては、例えば、下記の式で表される基を挙げることができる。

【0036】

【化12】



【0037】 R_5 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表す。*n*は0～5の整数を表す。

【0038】 R_5 としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。 R_5 の直鎖または分岐状アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは炭素数1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*n*-ノニル基、*i*-ノニル基、*t*-ノニル基、*n*-デカニル基、*i*-デカニル基、*t*-デカニル基、*n*-ウンデシル基、*i*-ウンデシル基、*t*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*i*-ドデシル基、*t*-ドデシル基、*n*-トリデシル

【0040】R5のアリール基としては、好ましくは炭素数6～30、さらに好ましくは炭素数6～20であり、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、3-n-プロピルフェニル基、2-n-プロピルフェニル基、4-i-プロピルフェニル基、3-i-プロピルフェニル基、2-i-プロピルフェニル基、4-シクロプロピルフェニル基、3-シクロプロピルフェニル基、2-シクロプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、3-n-ブチルフェニル基、2-n-ブチルフェニル基、4-i-ブチルフェニル基、3-i-ブチルフェニル基、2-i-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、3-t-ブチルフェニル基、2-t-ブチルフェニル基、4-シクロブチルフェニル基、3-シクロブチルフェニル基、2-シクロブチルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘプテニルフェニル基、4-シクロオクタニルフェニル基、2-シクロペンチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘプテニルフェニル基、2-シクロオクタニルフェニル基、3-シクロペンチルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘプテニルフェニル基、3-シクロオクタニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル

基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-ヘプテニルフェニル基、4-n-オクタニルフェニル基、2-n-ペンチルフェニル基、2-n-ヘキシルフェニル基、2-n-ヘプテニルフェニル基、2-n-オクタニルフェニル基、3-n-ペンチルフェニル基、3-n-ヘキシルフェニル基、3-n-ヘプテニルフェニル基、3-n-オクタニルフェニル基、2, 6-ジ-イソプロピルフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピルフェニル基、2, 4-ジ-イソプロピルフェニル基、3, 4-ジ-イソプロピルフェニル基、3, 6-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル基、3, 4-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-n-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-n-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-n-ブチルフェニル基、3, 4-ジ-n-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-i-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-i-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-i-ブチルフェニル基、3, 4-ジ-i-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-t-アミルフェニル基、2, 3-ジ-t-アミルフェニル基、2, 4-ジ-t-アミルフェニル基、3, 4-ジ-t-アミルフェニル基、2, 6-ジ-i-アミルフェニル基、2, 3-ジ-i-アミルフェニル基、2, 4-ジ-i-アミルフェニル基、3, 4-ジ-i-アミルフェニル基、2, 6-ジ-n-ペンチルフェニル基、2, 3-ジ-n-ペンチルフェニル基、2, 4-ジ-n-ペンチルフェニル基、3, 4-ジ-n-ペンチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2-アダマンチルフェニル基、4-イソボロニルフェニル基、3-イソボロニルフェニル基、2-イソボロニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルオキシフェニル基、4-n-ヘキシルオキシフェニル基、4-n-ヘプテニルオキシフェニル基、4-n-オクタニルオキシフェニル基、2-n-ペンチルオキシフェニル基、2-n-ヘキシルオキシフェニル基、2-n-ヘプテニルオキシフェニル基、2-n-オクタニルオキシフェニル基、3-

n-ペンチルオキシフェニル基、3-n-ヘキシルオキシフェニル基、3-n-ヘプテニルオキシフェニル基、3-n-オクタニルオキシフェニル基、2, 6-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、3, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 6-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-t-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-n-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-i-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-t-アミルオキシフェニル基、2, 3-ジ-t-アミルオキシフェニル基、2, 4-ジ-t-アミルオキシフェニル基、3, 4-ジ-t-アミルオキシフェニル基、2, 6-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2, 3-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2, 4-ジ-i-アミルオキシフェニル基、3, 4-ジ-i-アミルオキシフェニル基、2, 6-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-n-ペンチルオキシフェニル基、4-アダマンチルオキシフェニル基、3-アダマンチルオキシフェニル基、2-アダマンチルオキシフェニル基、4-イソボロニルオキシフェニル基、3-イソボロニルオキシフェニル基、2-イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定しない。

【0041】R5のアラルキル基としては、好ましくは炭素数7~30、さらに好ましくは炭素数7~20であり、例えば、フェニルエチル基、4-メチルフェニルエチル基、3-メチルフェニルエチル基、2-メチルフェニルエチル基、4-エチルフェニルエチル基、3-エチルフェニルエチル基、2-エチルフェニルエチル基、4-n-プロピルフェニルエチル基、3-n-プロピルフェニルエチル基、2-n-プロピルフェニルエチル基、4-i-プロピルフェニルエチル基、3-i-プロピルフェニルエチル基、2-i-プロピルフェニルエチル基、4-シクロプロピルフェニルエチル基、3-シクロプロピルフェニルエチル基、2-シクロプロピルフェニルエチル基、4-n-ブチルフェニルエチル基、3-n-ブチルフェニルエチル基、2-n-ブチルフェニルエチル基、4-i-ブチルフェニルエチル基、3-i-ブチルフェニルエチル基、2-i-ブチルフェニルエチル基、4-t-ブチルフェニルエチル基、3-t-ブチルフェニルエチル基、2-t-ブチルフェニルエチル基、

4-シクロブチルフェニルエチル基、3-シクロブチルフェニルエチル基、2-シクロブチルフェニルエチル基、4-シクロペンチルフェニルエチル基、4-シクロヘキシルフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルフェニルエチル基、4-シクロオクタニルフェニルエチル基、2-シクロペンチルフェニルエチル基、2-シクロヘキシルフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルフェニルエチル基、2-シクロオクタニルフェニルエチル基、3-シクロペンチルフェニルエチル基、3-シクロヘキシルフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルフェニルエチル基、3-シクロオクタニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-n-ペンチルフェニルエチル基、4-n-ヘキシルフェニルエチル基、4-n-ヘプテニルフェニルエチル基、4-n-オクタニルフェニルエチル基、2-n-ペンチルフェニルエチル基、2-n-ヘキシルフェニルエチル基、2-n-ヘプテニルフェニルエチル基、2-n-オクタニルフェニルエチル基、3-n-ペンチルフェニルエチル基、3-n-ヘキシルフェニルエチル基、3-n-ヘプテニルフェニルエチル基、3-n-オクタニルフェニルエチル基、2, 6-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 3-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、3, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 6-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-t-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-t-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-t-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジ-t-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ペンチルフェニルエチル

基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニルエチル基、4-アダマンチルフェニルエチル基、3-アダマンチルフェニルエチル基、2-アダマンチルフェニルエチル基、4-イソボロニルフェニルエチル基、3-イソボロニルフェニルエチル基、2-イソボロニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、4-*n*-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、2-*n*-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ヘキシルオキシフェニルエチル基、3-*n*-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-*n*-オクタニルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*t*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*t*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-アミルオキシ

フェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-アダマンチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボロニルオキシフェニルエチル基、3-イソボロニルオキシフェニルエチル基、2-イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。

【0042】また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0043】上記R5の置換基としては、好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

【0044】Zとしての脂環基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。具体的な脂環式構造としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンあるいは下記構造が挙げられる。

【0045】

【化13】

15



(1)



(2)



(3)

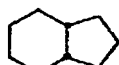


(4)



(5)

16



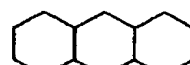
(6)



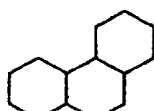
(7)



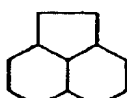
(8)



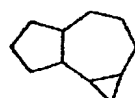
(9)



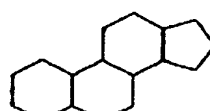
(10)



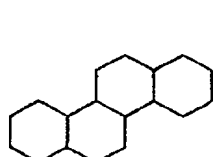
(11)



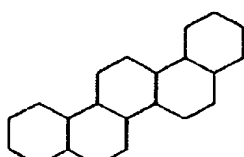
(12)



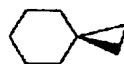
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)



(23)



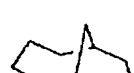
(24)



(25)



(26)



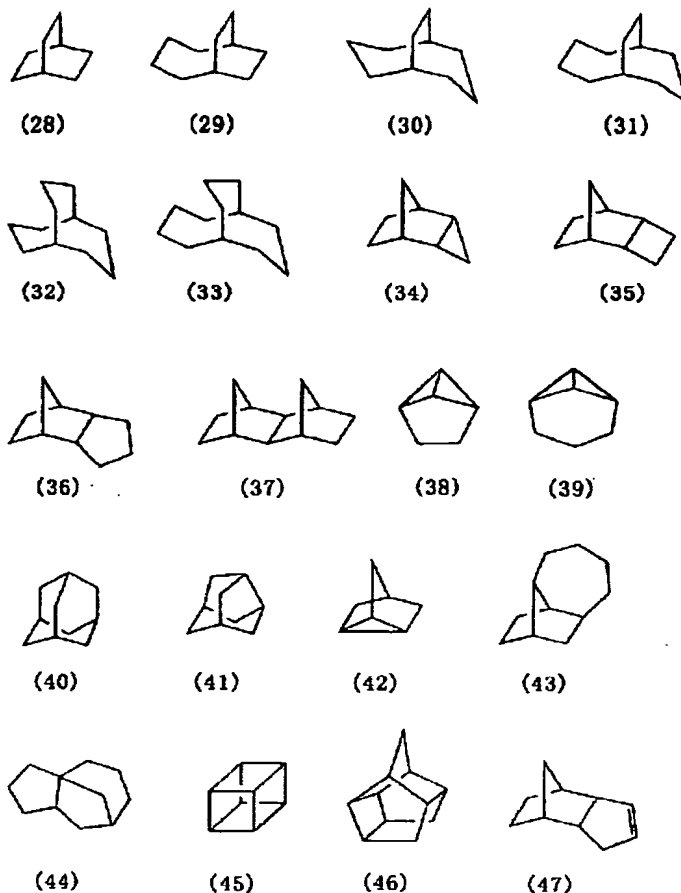
(27)

【0046】

30 【化14】

17

18



【0047】上記の中でも、シクロペンタン、シクロヘキサン、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(40)、(42)、(47)が好ましい。

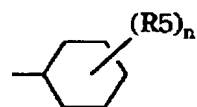
【0048】これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ

基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。

【0049】また、Zの脂環基として、下記のものも好ましい。

30 【0050】

【化15】



【0051】R5及びnは、前述のものと同様である。

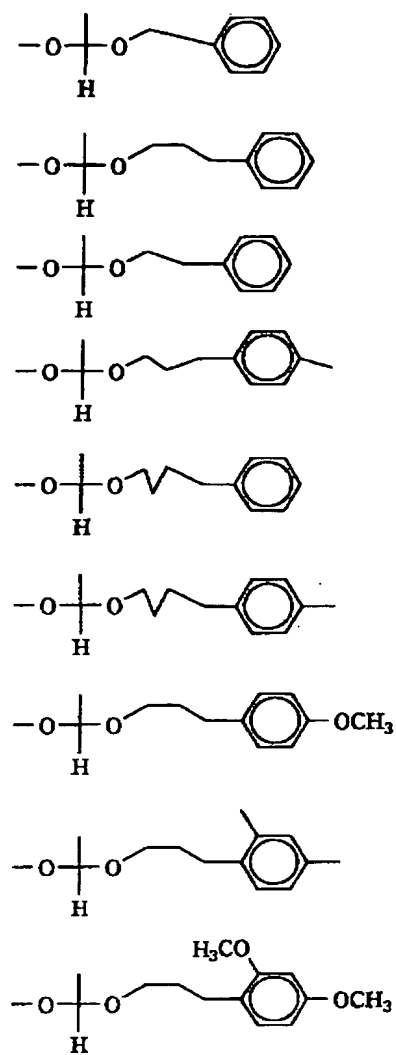
【0052】一般式(X)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0053】

【化16】

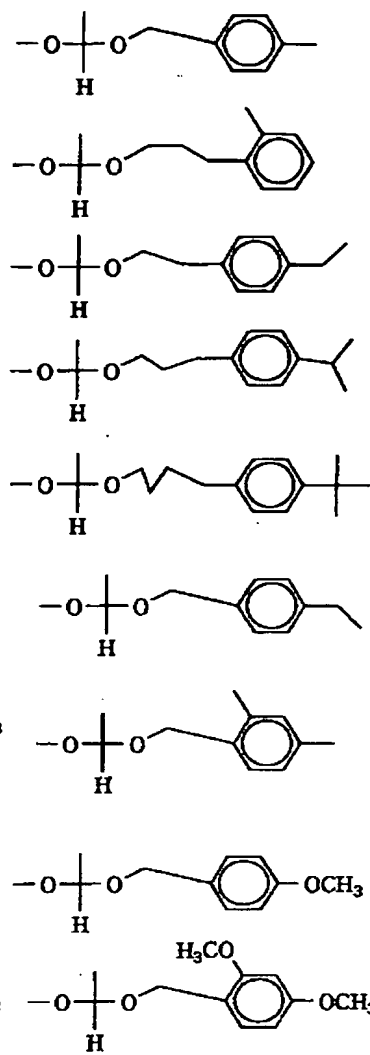
40

19



【0054】

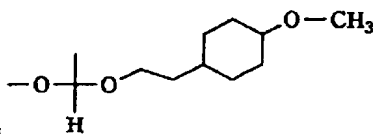
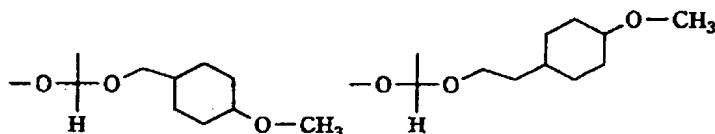
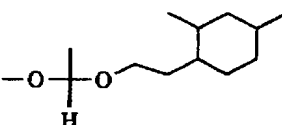
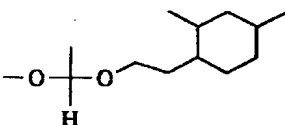
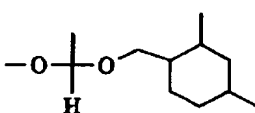
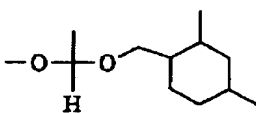
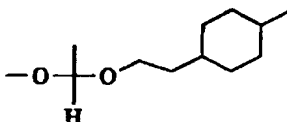
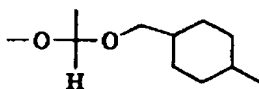
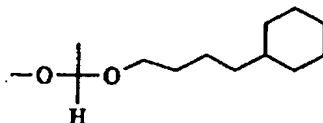
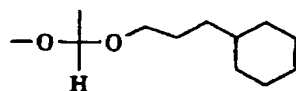
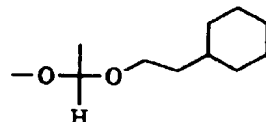
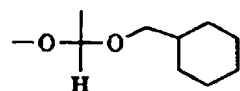
20



【化17】

21

22



【0055】本発明における一般式(X)で示される基を有し、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂(以下、一般式(X)で示される基を有する樹脂ともいう)は、モノマーを重合して得られる、分子量分布を有する化合物に、一般式(X)で示される酸分解性基を導入した構造を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性となる化合物のことである。一般式(X)で示される基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、一般式(X)で示される基を有する樹脂である。この内、一般式(X)で示される基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。次に、一般式(X)で示される基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に-OHもしくは-COOH、好ましくは-R^o-COOHもしくは-Ar-OH基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述する酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。ここで、-R^o-は置換基を有してもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素を表し、-Ar-は単環もしくは多環の置換基を有してもよい2価以上の芳香族基を表す。

【0056】本発明において好ましい母体樹脂としては、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂で

ある。本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-又はp-ヒドロキシスチレン(これらを総称してヒドロキシスチレンと言う)、あるいはo-、m-又はp-ヒドロキシ-α-メチルスチレン(これらを総称してヒドロキシ-α-メチルスチレンと言う)に相当する繰り返し単位を少なくとも30モル%、好ましくは50モル%以上含有する共重合体又はそのホモポリマー、あるいは該単位のベンゼン核が部分的に水素添加された樹脂であることが好ましく、p-ヒドロキシスチレンホモポリマーがより好ましい。上記共重合体を共重合により調製するためのヒドロキシスチレン及びヒドロキシ-α-メチルスチレン以外のモノマーとしては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、スチレン、α-メチルスチレン、アセトキシスチレン、アルコキシスチレン類が好ましく、スチレン、アセトキシスチレン、t-ブトキシスチレンがより好ましい。

【0057】本発明では、このような樹脂中における一般式(X)で示される基を有する繰り返し単位(構造単位)の含有量としては、全繰り返し単位に対して5モル

23

%～50モル%が好ましく、より好ましくは5モル%～30モル%である。

【0058】本発明において一般式(X)で示される基を有する樹脂中には、上記一般式(X)で示される基以外に、他の酸分解性基を含んでいてもよい。

【0059】上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂は、対応するビニルエーテルを合成し、テトラヒドロフラン等の適当な溶媒に溶解したフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂と既知の方法により反応させることで得ることができる。反応は、通常酸性の触媒、好ましくは、酸性イオン交換樹脂や、塩酸、p-トルエンスルホン酸あるいは、ピリジニウムトシレートのような塩の存在下実施される。対応する上記ビニルエーテルは、クロロエチルビニルエーテルのような活性な原料から、求核置換反応等の方法により合成することができ、また水銀やパラジウム触媒を用いて合成することができる。また、別の方法として、対応するアルコールとビニルエーテルを用いてアセタール交換する方法によっても合成することができる。この場合、導入したい置換基をアルコールに持たせ、ビニルエーテルはt-ブチルビニルエーテルのような比較的不安定なビニルエーテルを混在させ、p-トルエンスルホン酸やピリジニウムトシレートのような酸存在下実施される。

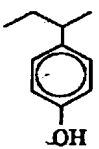
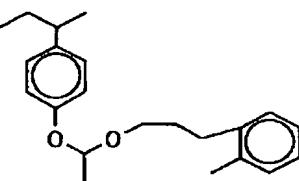
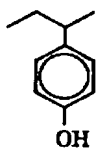
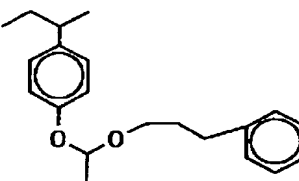
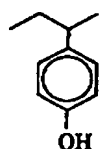
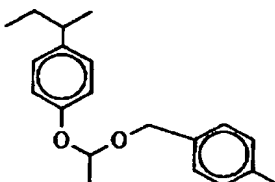
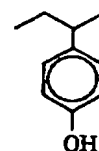
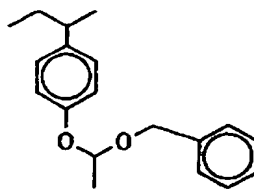
【0060】上記一般式(X)で示される基を含有する樹脂の重量平均分子量は3000～80000が好ましく、より好ましくは5000～50000である。分子量分布(Mw/Mn)の範囲は、1.01～4.0であり、好ましくは1.05～3.00とである。このような分子量分布のポリマーを得るにはアニオン重合、ラジカル重合等の手法を用いることが好ましい。

【0061】このような一般式(X)で示される基を含有する樹脂の具体的構造を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

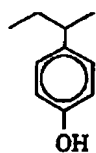
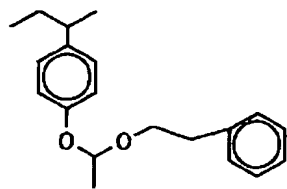
【化18】

24

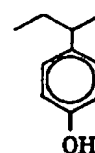
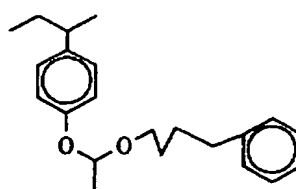


30 【0063】
【化19】

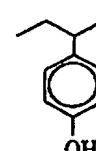
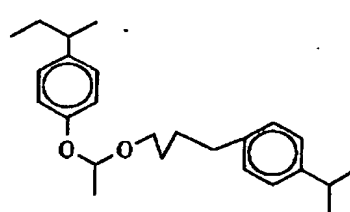
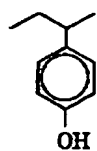
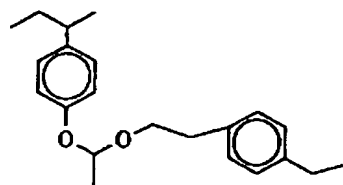
25



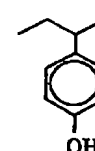
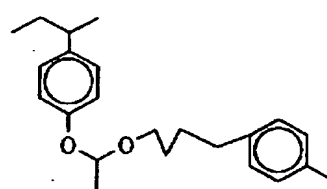
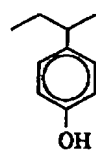
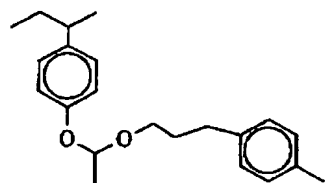
26



10

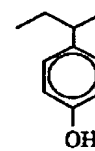
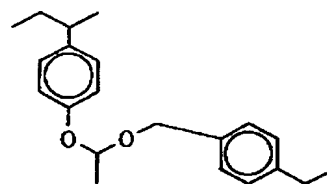
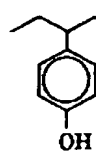
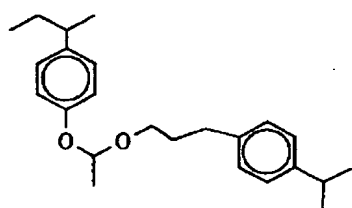


20

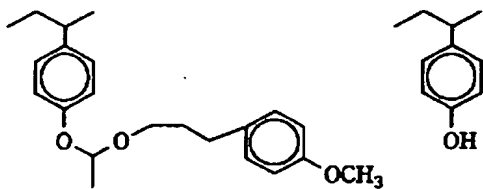


【0064】
【化20】

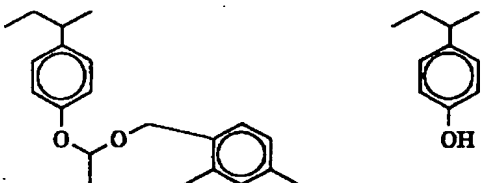
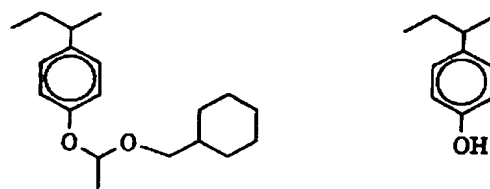
30 【0065】
【化21】



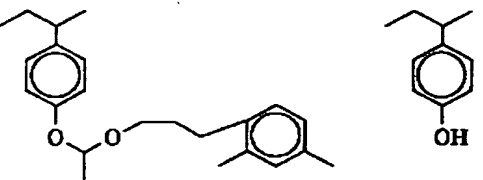
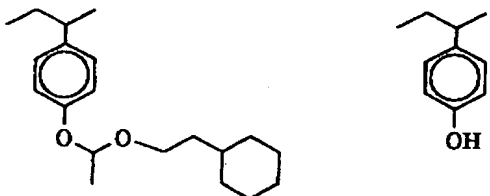
27



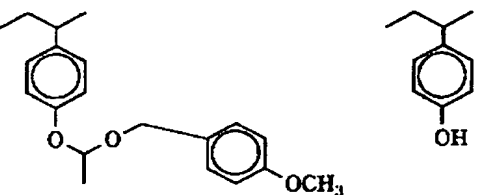
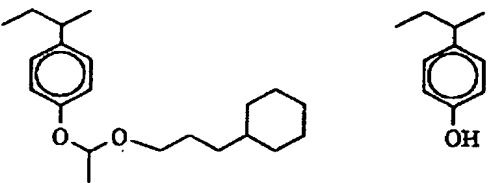
28



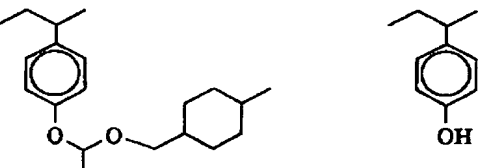
10



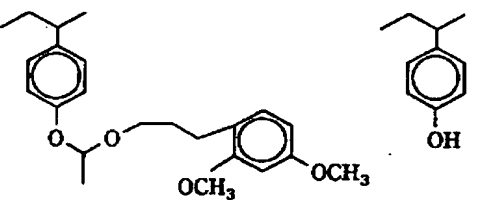
20



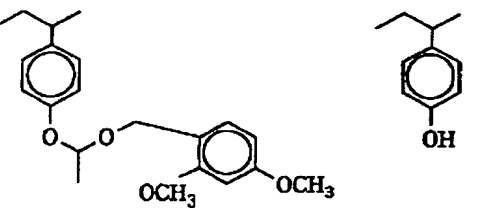
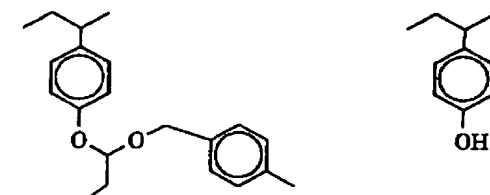
30



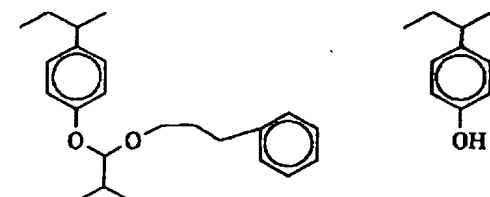
【0066】
【化22】



【0068】
【化24】



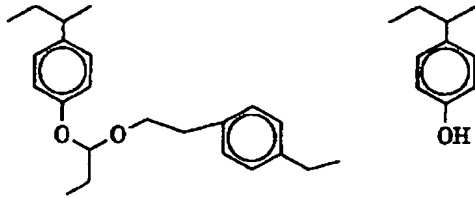
40



【0067】
【化23】

【0069】
【化25】

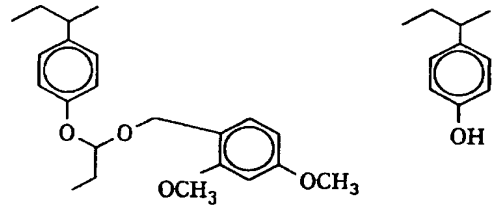
29



30

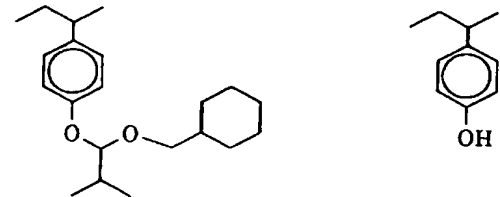
【0072】

【化28】



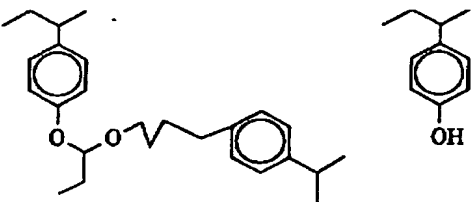
【0073】

10 【化29】

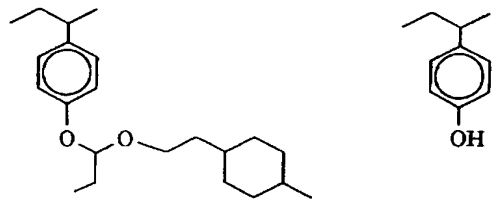


【0070】

【化26】

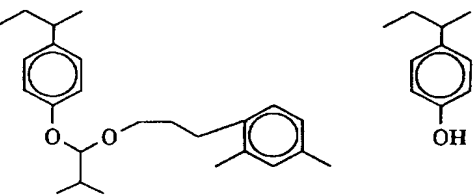


20



【0071】

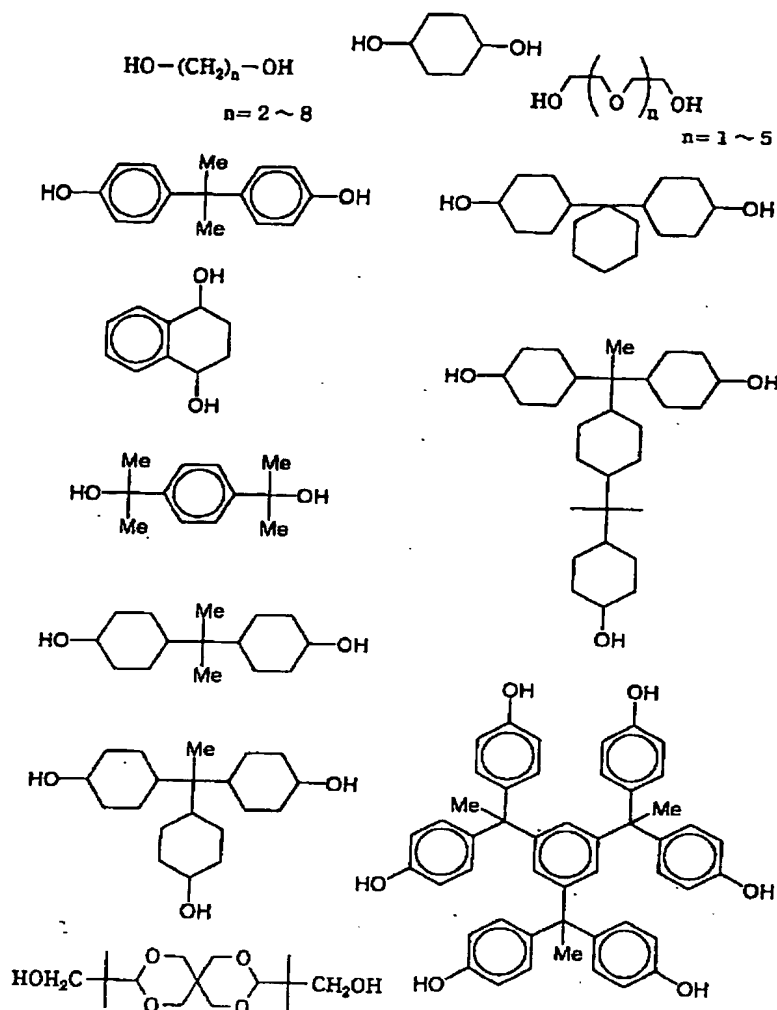
【化27】



【0074】本発明で用いる樹脂（一般式（X）で示される基を含有する樹脂）は、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加して、ポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の数に対して、0.01～10mol%、好ましくは0.05～8mol%、更に好ましくは0.1～5mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下に具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0075】

【化30】



【0076】(a)-2: 上記一般式 (I) で示される 30

る。構造単位及び(III)で示される構造単位を含有する、酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂、また、更に上記一般式 (II) で示される構造単位を有する酸の作用により分解し、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂について説明する。

【0077】R21は、水素原子又はメチル基を表す。R22における酸の作用により分解しない基(酸安定基ともいう)としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルオキシ基(但し、-O-第3級アルキルは除く)、アシル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミドメチルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基等が挙げられる。酸安定基としては、好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミドオキシ基、アルキルアミド基であり、より好ましくはアシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基であ

る。【0078】R22の酸安定基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基等の炭素数1~4個のアルコキシ基が好ましい。

【0079】上記R23におけるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨ素が好ましく、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、s

sec-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル等のような炭素数1~8個のものが好ましく、アリール基としては、フェニル、キシリル、トルイル、クメニル、ナフチル、アントラセニル等のような炭素数6~14のものが好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、ヒドロキシエトキシ、プロポキシ、ヒドロキシプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ等のような炭素数1~4個のものが好ましく、アシル基としては、ホルミル、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ベンゾイル等の炭素数1~7のものが好ましく、アシロキシ基としては、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ブタノイルオキシ、ベンゾイルオキシ等の炭素数2~7個のものが好ましい。

【0080】一般式(I)における置換基Wは、前記一般式(X)で表される基を表す。

【0081】一般式(I)で示される構造単位及び一般式(III)で表される構造単位の具体的構造は、先に一 *

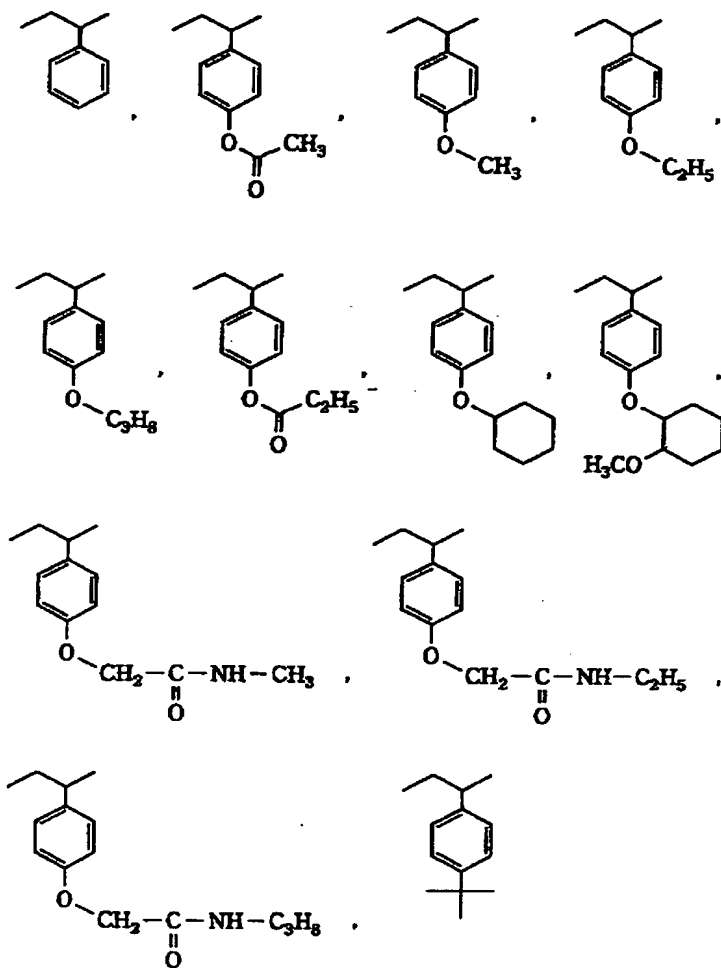
*一般式(X)で示される基を含有する樹脂の具体的構造として例示した樹脂におけるものを挙げるができるが、それらに限定されるものではない。

【0082】また、一般式(I)で表される構造単位及び一般式(III)で表される構造単位とともに、一般式(II)で表される構造単位を樹脂に含有させることにより、該樹脂が酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を制御することも好ましい。また、この構造単位を導入することによってより矩形性の優れたプロファイルを達成できる。さらには、一般式(I)で表される構造単位の量を調整するのに有効である。

【0083】このような一般式(II)で示される構造単位の重合性モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】

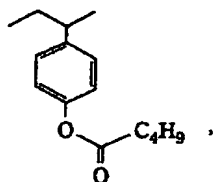
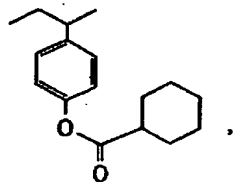
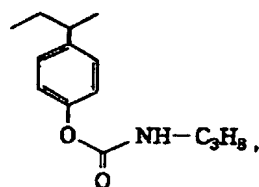
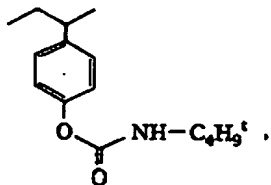
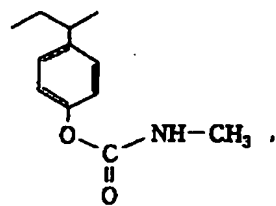
【化31】



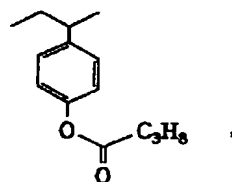
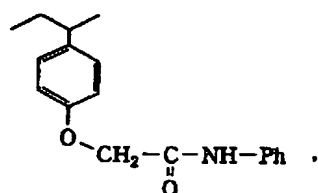
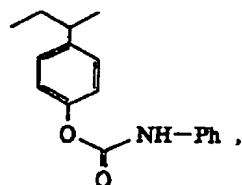
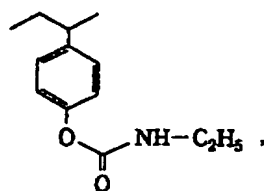
【0085】

【化32】

35



36



【0086】これら一般式 (II)、又は一般式 (III) で示される構造単位を含む樹脂は、フェノール樹脂あるいは、そのモノマーへ、塩基存在下で酸無水物と反応させることにより、あるいは塩基存在下対応するハライドと反応させることなどにより得ることができる。

【0087】本発明において、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂は、一般式 (I)、一般式 (II) 又は一般式 (III) で表される構造単位の他に共重合成分として他のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0088】本発明の樹脂における一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で表される構造単位の含有量は、合計で、一般的に 50~100 モル%、好ましくは 60~100%、より好ましくは 70~100 モル% である。

【0089】本発明では、一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される構造単位の比率が下記 ■ の条件を満足することが好ましい。

■ $0.10 < (I) / (I) + (II) + (III) < 0.2$

5

■ $0.01 < (II) / (I) + (II) + (III) < 0.1$

5

■ $(I) > (II)$

■ $0.5 < (I) / (I) + (II) < 0.85$

(式中、(I)、(II)、(III) は、各々、一般式 (I)、一般式 (II) 及び一般式 (III) で示される構造単位のモル分率を表す。)

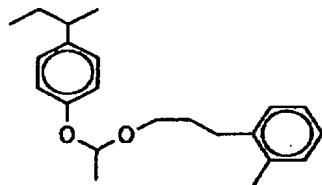
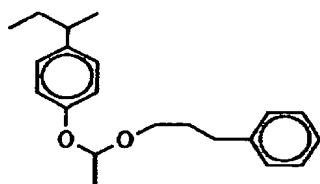
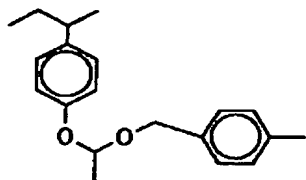
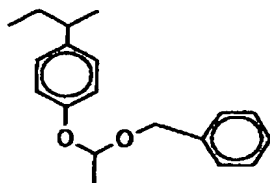
40 本発明の樹脂は上記条件を満足することにより、プロファイルの矩形性が向上し、特に現像欠陥がさらに改善される。

【0090】一般式 (I)、一般式 (II) 又は一般式 (III) で示される繰り返し構造単位、又は他の重合性モノマーからの繰り返し構造単位は、各々一種、又は二種以上を組み合わせて樹脂中に存在させてもよい。また本発明のポジ型感光性組成物に含有される樹脂は、アルカリ現像液に対する良好な現像性を維持するために、アルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシ基が導入され得るように適切な他の重合性モノマーが

50

共重合されていてもよい。

【0091】上記の方法によって合成される上記一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)の繰り返し構造単位を有する樹脂の分子量は、重量平均(Mw:ポリスチレン標準)で2,000以上、好ましくは3,000~200,000であり、より好ましくは5,000~70,000である。また、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~*

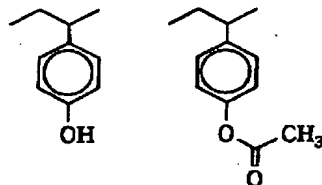
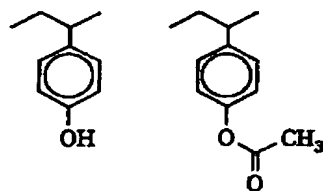
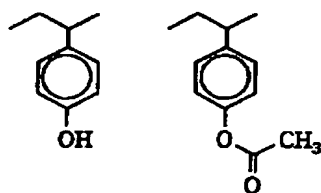
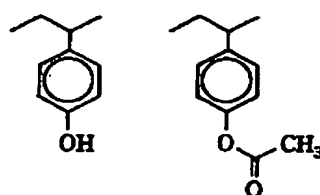


【0093】

*3.5、特に好ましくは1.0~3.0であり、分散度が小さい程、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)の繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

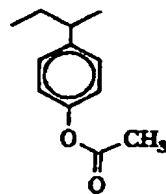
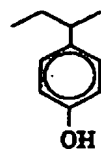
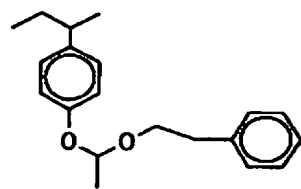
【0092】

【化33】

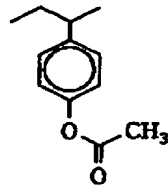
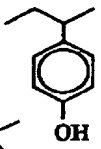
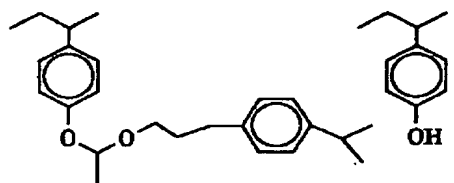
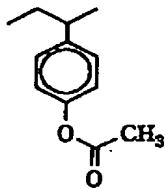
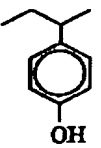
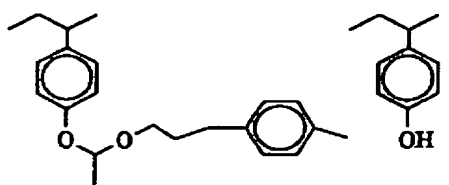
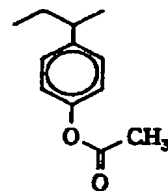
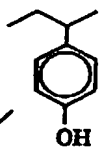
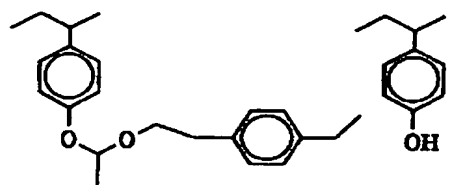


【化34】

39



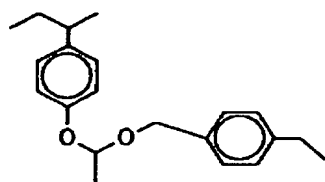
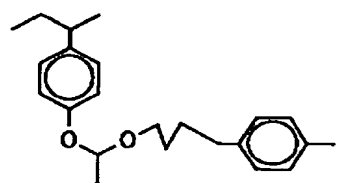
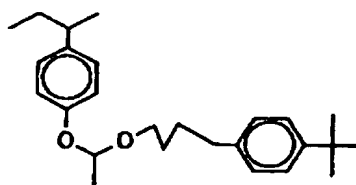
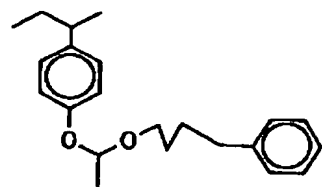
40



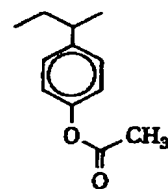
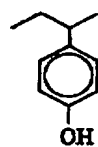
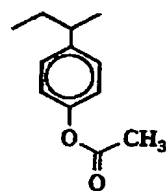
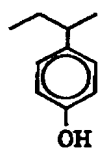
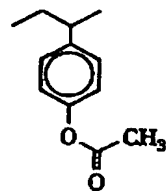
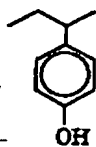
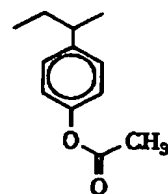
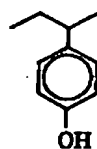
【0094】

【化35】

41



42

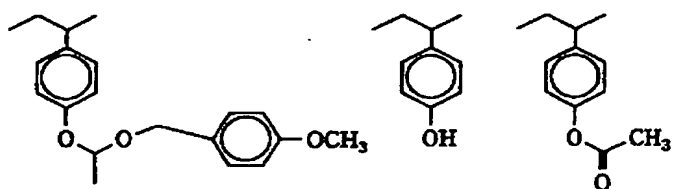
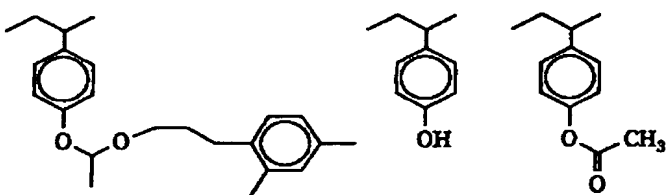
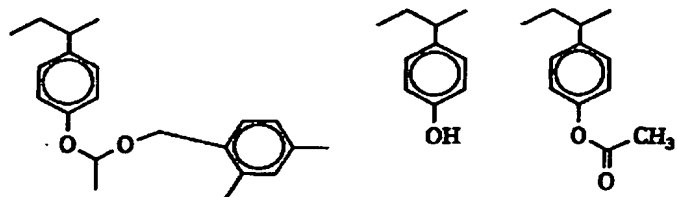
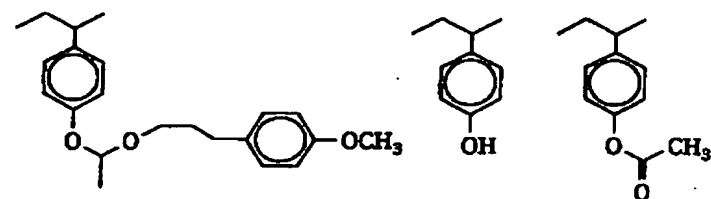


【0095】

【化36】

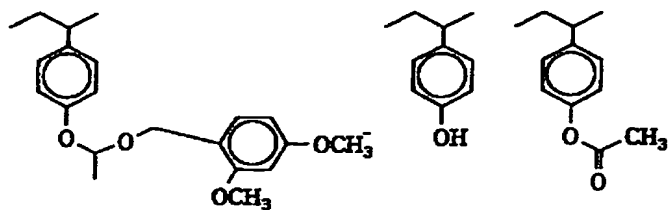
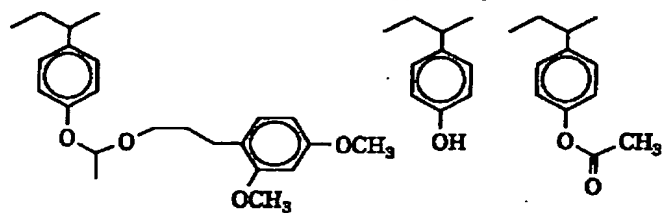
43

44



【0096】

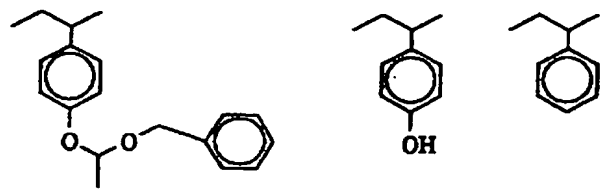
* * 【化37】



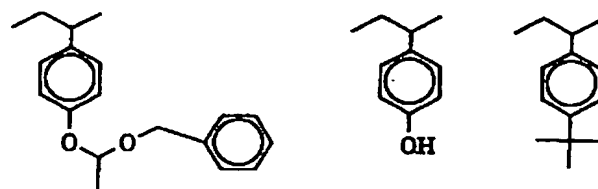
【0097】

【化38】

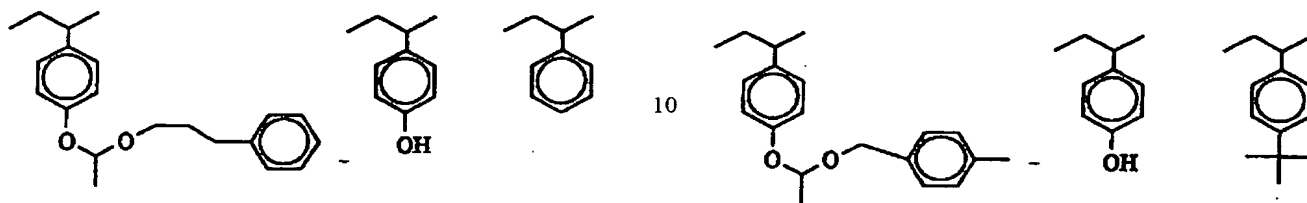
45



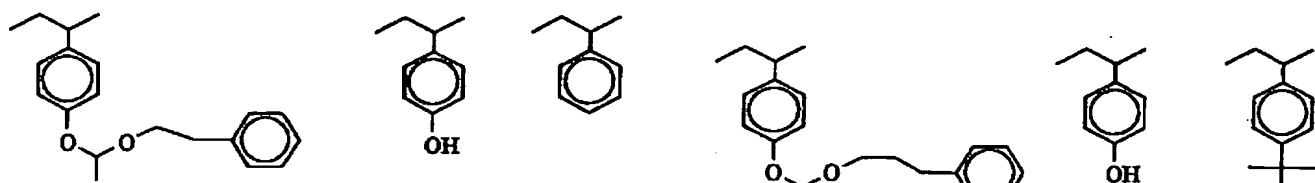
46



10



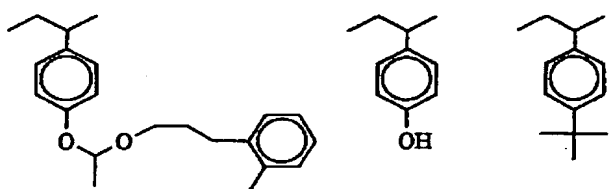
20



【0098】

【化39】

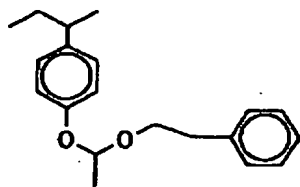
30



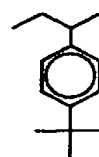
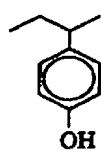
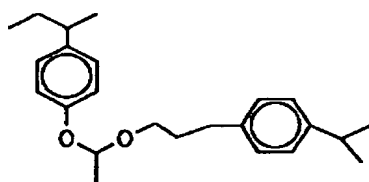
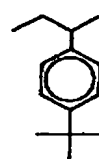
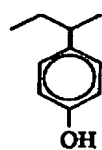
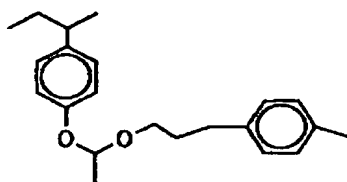
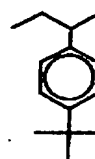
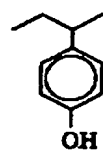
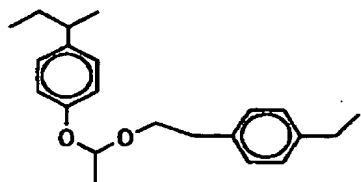
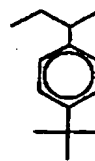
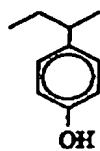
【0099】

【化40】

47



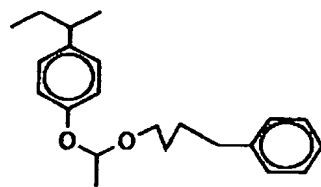
48



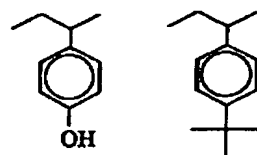
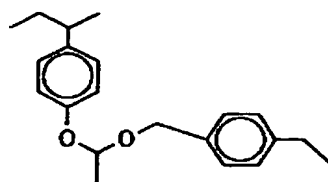
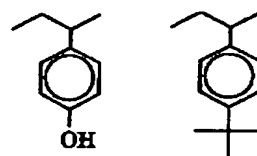
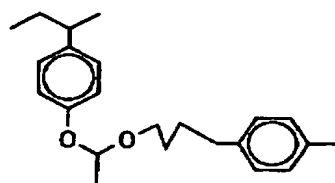
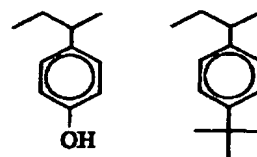
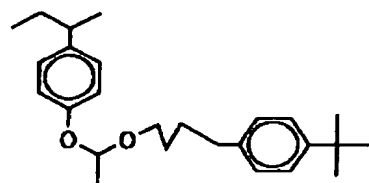
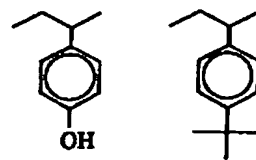
【0100】

【化41】

49



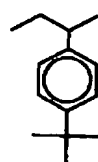
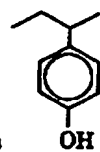
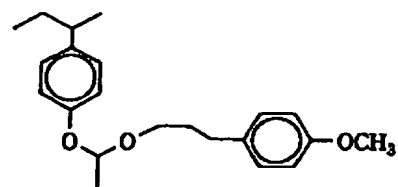
50



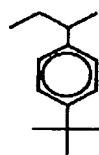
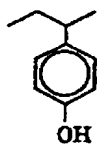
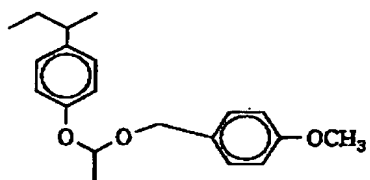
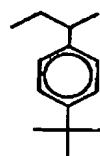
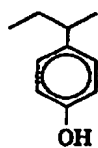
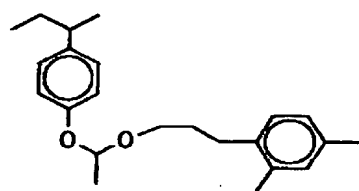
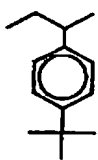
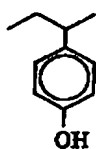
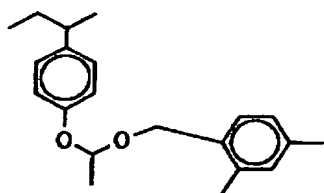
【0101】

【化42】

51

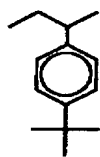
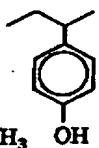
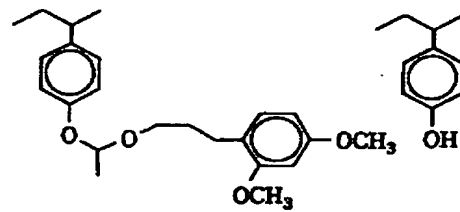


52



【0102】

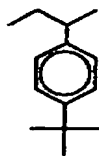
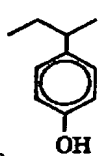
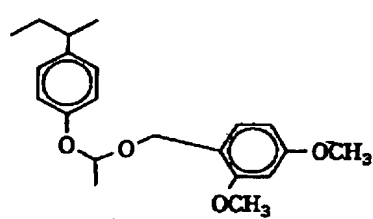
【化43】



30

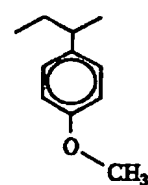
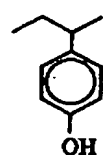
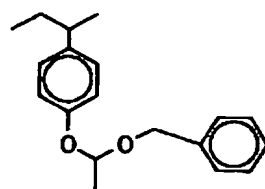
【0103】

【化44】

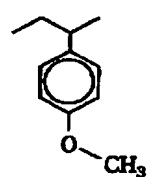
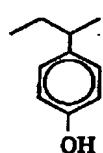
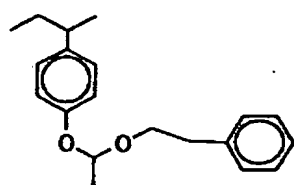
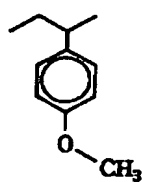
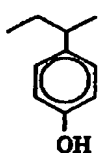
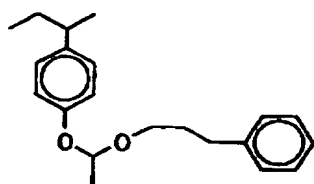


40

53

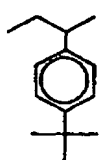
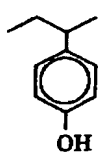
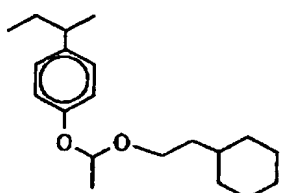
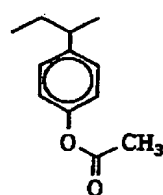
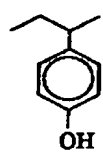
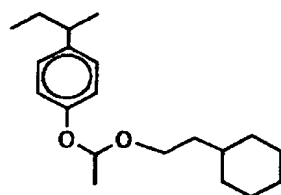
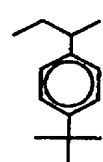
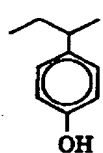
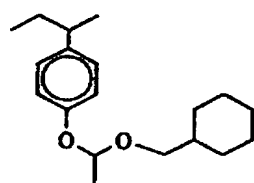
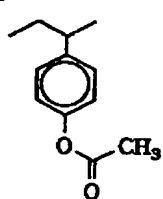
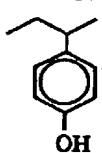
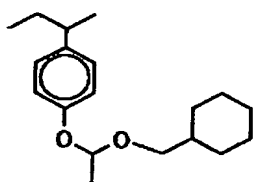


54



【0104】

* * 【化45】

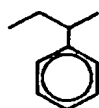
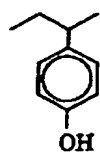
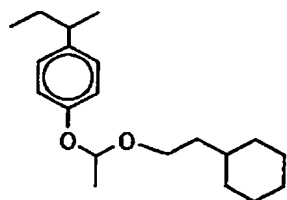


【0105】

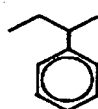
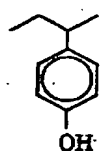
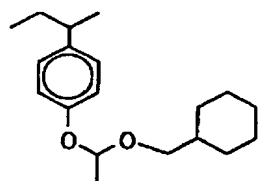
【化46】

55

56

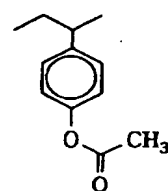
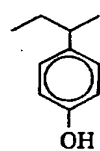
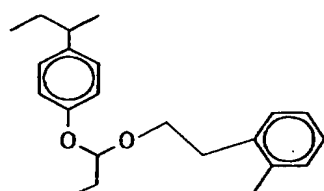


*【0106】
【化47】



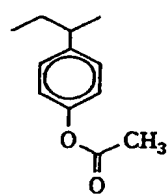
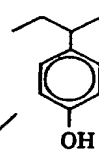
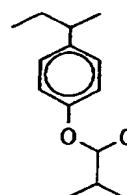
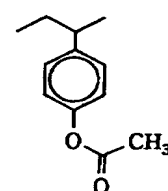
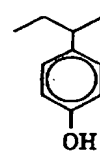
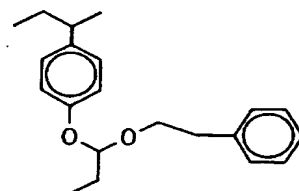
10

*



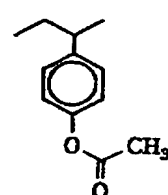
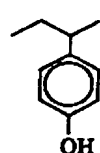
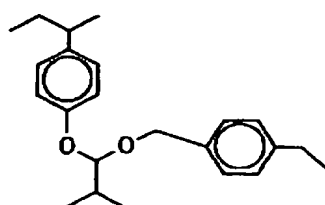
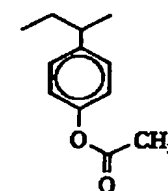
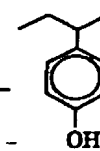
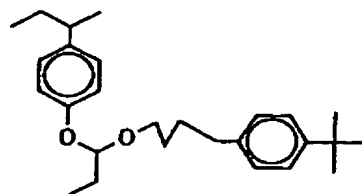
【0107】

※20※【化48】



【0108】

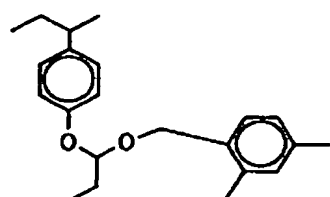
★ ★【化49】



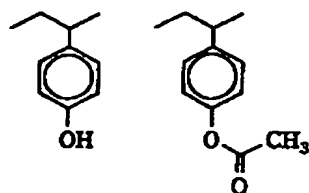
【0109】

50 【化50】

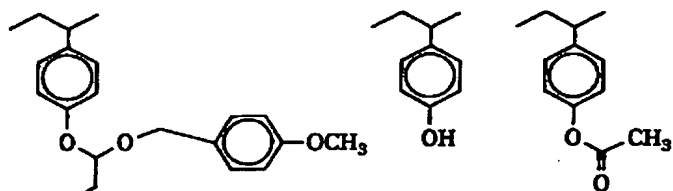
57



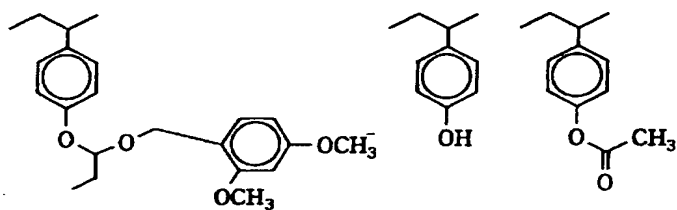
58



【0110】

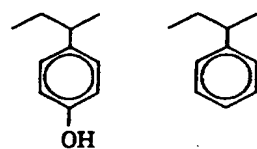
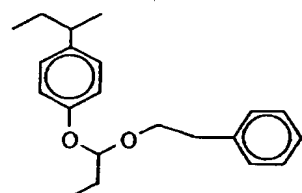


* * 【化51】



【0111】

【化52】

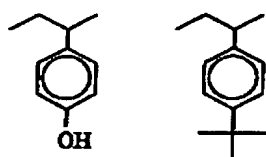
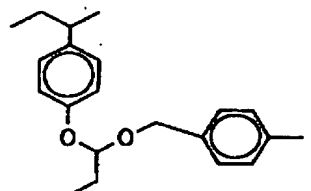


【0113】

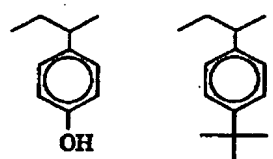
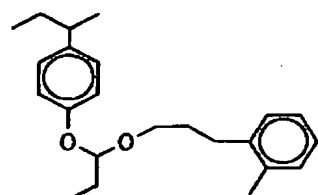
【化54】

【0112】

【化53】

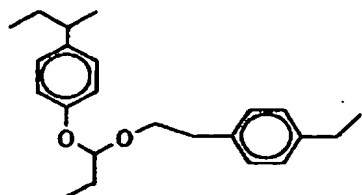


30

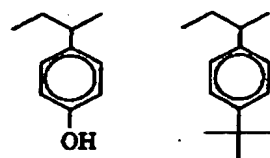


40

59

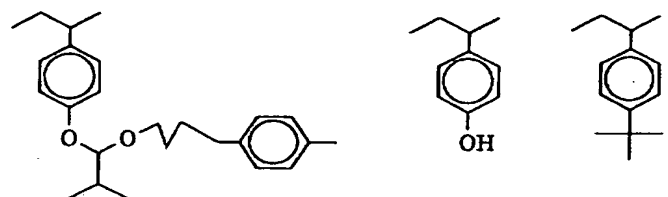


60



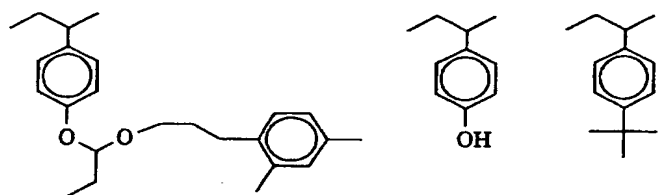
【0114】

* * 【化55】



【0115】

※ ※ 【化56】

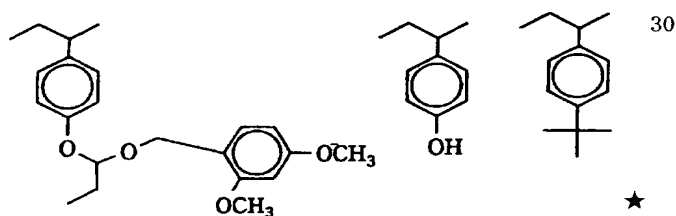


【0116】

【化57】

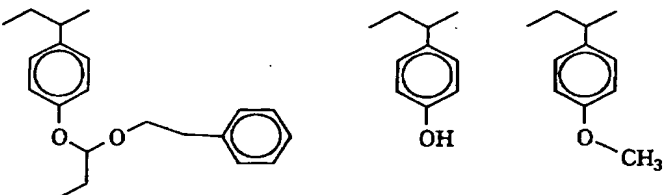
★ 【0117】

【化58】



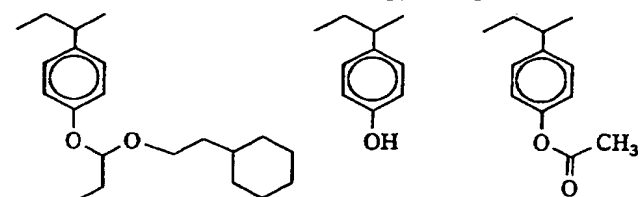
30

★



【0118】

☆ ☆ 【化59】



【0119】上記一般式(X)で示される基を有する樹脂のポジ型感光性組成物中(塗布溶媒を除く)の含有量は、好ましくは50～99重量%、更に好ましくは70～97重量%である。また、本発明においては、他の酸

分解性基を有する樹脂を併用してもよい。本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる他の酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^\circ$ 、 $-O-B^\circ$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^\circ-COOA^\circ$ 、又は $-Ar-O-B^\circ$ で示される基が挙げられる。ここで A° は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B° は、 $-A^\circ$ 又は $-CO-O-A^\circ$ 基を示す(R° 、 $R^{01}\sim R^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0120】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアシルエーテル基、第3級のアシルエステル基、第3級のアシルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アシルエステル基、第3級アシルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0121】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ を含有する基、好ましくは $-R^\circ-COOH$ 基もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0122】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が20~90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-、m-、p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはア

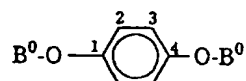
ルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0123】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

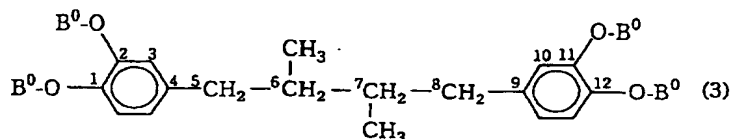
【0124】上記酸発生剤、酸で分解し得る基を有する樹脂とともに、後記する酸分解性低分子溶解阻止化合物を混合してもよい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。また、本発明に使用される酸分解性低分子溶解阻止化合物は、一般式(X)で示される酸分解基を少なくとも1種含有してもよい。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0125】
【化60】

63



(1)

酸分解性基: $-COO - A^0$ 、 $-O - B^0$

【0126】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0127】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-COO - A^0$ 、 $-O - B^0$ 基を含む基としては、 $-R^0 - COO - A^0$ 、又は $-Ar - O - B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05}) - O - R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO - O - A^0$ 基を示す。

R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{06} は、それぞれ同一でも相異していてもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0128】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキ

シプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0129】酸により分解しうる基として、好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0130】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上を示した

基、 $-R^{\circ}-COO-A^{\circ}$ もしくは B° 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0134】

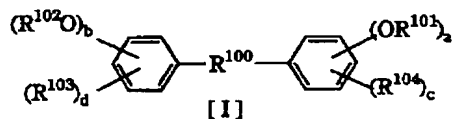
【化62】

【0131】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-10321 10号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

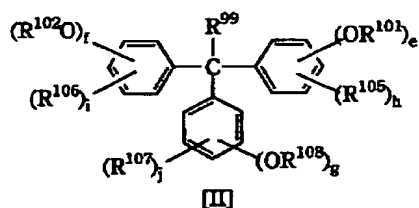
【0132】より具体的には、一般式【I】～【XV】で表される化合物が挙げられる。

【0133】

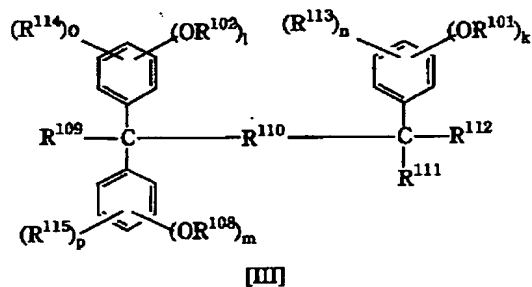
【化61】



20

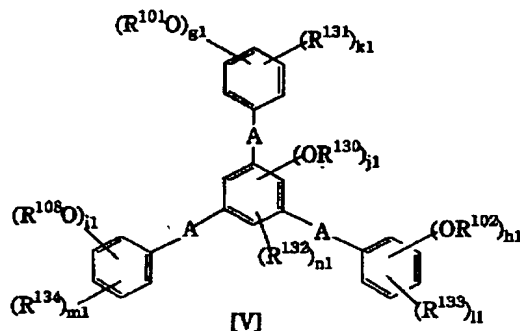
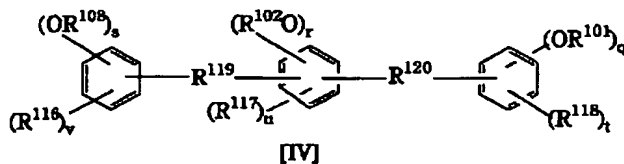


30



67

68

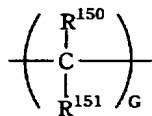


【0135】 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なってもよく、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0136】 R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC(=O)NH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0137】

【化63】



【0138】ここで、 $G=2\sim6$ 但し、 $G=2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、 R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、

R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、

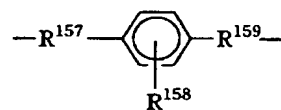
R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R^{99} 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111}\sim R^{118}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ ：同一でも異なってもよく、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})(R^{157})$ 、 R^{155} 、 R^{156} ： H 、アルキル基、もしくはアリール基)

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

【0139】

【化64】



20 【0140】 R^{157} 、 R^{159} ：同一でも異なってもよく、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシル基、

R^{158} ：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシル基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 t -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- t -ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

30 【0141】 R^{119} 、 R^{120} ：同一でも異なってもよく、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキレン基、但し本発明において低級アルキル基とは炭素数1～4のアルキル基を指す、 A ：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキレン基、 $a\sim v$ 、 $g1\sim n1$ ：複数の時、括弧内の基は同一又は異なってもよい、

$a\sim q$ 、 s 、 t 、 v 、 $g1\sim i1$ 、 $k1\sim m1$ ：0もしくは1～5の整数、

40 r 、 u ：0もしくは1～4の整数、

$j1$ 、 $n1$ ：0もしくは1～3の整数、

$(a+b)$ 、 $(e+f+g)$ 、 $(k+l+m)$ 、 $(q+r+s)$ 、 $(g1+h1+i1+j1) \geq 2$ 、

$(j1+n1) \leq 3$ 、

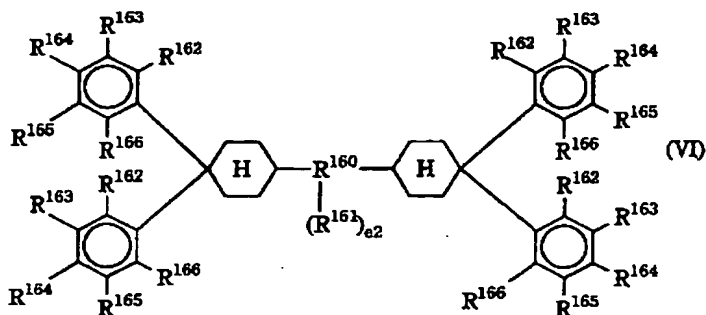
$(r+u) \leq 4$ 、

$(a+c)$ 、 $(b+d)$ 、 $(e+h)$ 、 $(f+i)$ 、 $(g+j)$ 、 $(k+n)$ 、 $(l+o)$ 、 $(m+p)$ 、 $(q+t)$ 、 $(s+v)$ 、 $(g1+k1)$ 、 $(h1+l1)$ 、 $(i1+m1) \leq 5$ 、

を表す。

【0142】

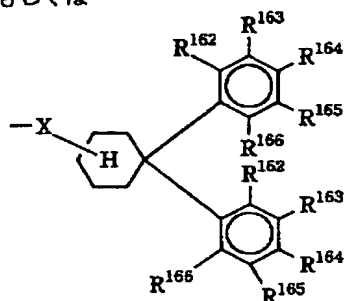
【化65】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、もしくは $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{S}}-$

R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは

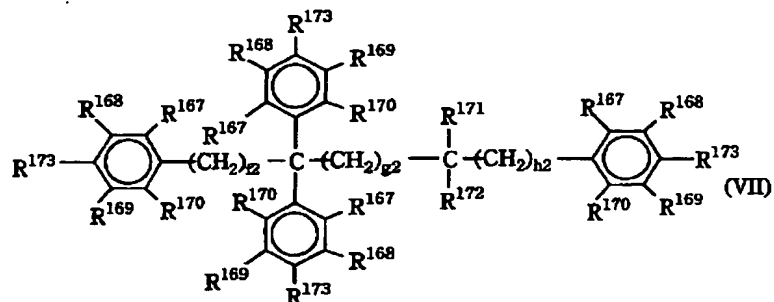


$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

X: 2価の有機基、
e2: 0もしくは1、を表わす。

【0143】

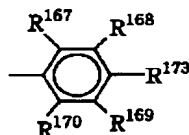
【化66】



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4～6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

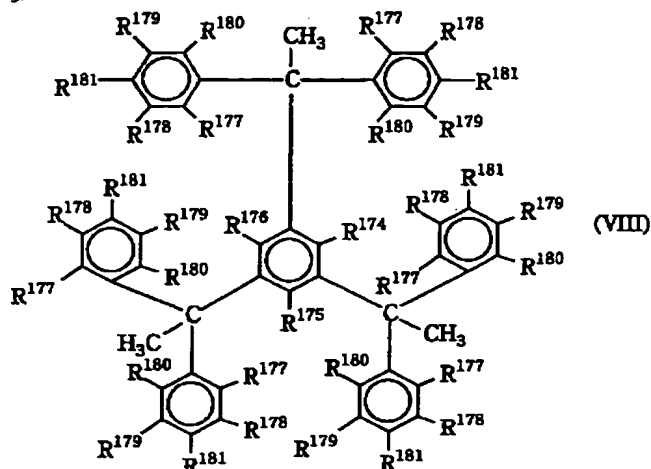
R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

f_2, h_2 : 0もしくは1、
 g_2 : 0もしくは1～4の整数、

を表す。



ここで、

$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基、もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基ではなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は、水酸基である、

を表す。

この場合、該溶解阻止化合物の含量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3~45重量%、好ましくは5~30重量%、より好ましくは10~20重量%である。

【0145】更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合してもよい。そのようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、*o*-ポリヒドロキシスチレン、*m*-ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、*o*/*p*-及び*m*/*p*-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部*O*-アルキル化物(例えば、5~30モル%の*O*-メチル化物等)もしくは*O*-アシル化物(例えば、5~30モル%の*o*-アセチル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及び*o*-ポリヒドロキシ

スチレン、*m*-ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部*O*-アルキル化、もしくは*O*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0146】所定のモノマーとしては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、*m*-クロ

ロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0147】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせ用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0148】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1000~30000の範囲であることが好ましい。1000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく30000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2000~20000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~20000、より好ましくは10000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。本発明におけるこれらのアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、好ましくは5~30重量%である。

【0149】本発明で用いられる酸発生剤(b)としての活性放射線(電子線、X線又はEUV)の照射により酸を発生する化合物とは、酸発生剤(b)を含有するレジスト膜が、活性放射線の照射を受けることにより、酸を発生する化合物でさえあればよい。即ち、酸発生剤が直接、照射を受け酸を発生する化合物であっても、照射により樹脂などの構成成分から2次電子が放出され、そ

れにより酸を発生する化合物であってもよい。本発明で使用されるこのような化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザ光)、ArFエキシマレーザ光、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物の中から適宜に選択して使用することができる。

【0150】たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0151】また、これらの酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【0152】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3, 779, 778号、欧州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0153】本発明においては、酸発生剤(b)として、上記一般式(A-1)~(A-7)で示される、活性放射線の照射により、スルホン酸を発生する化合物が好ましく使用される。以下、一般式(A-1)~(A-7)で示される化合物について詳細に説明する。一般式(A-1)~(A-3)で示される酸発生剤前記一般式(A-1)~(A-3)における、 $R_1 \sim R_9$ 。及び $R_7 \sim R_{10}$ のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。

【0154】置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原

子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。本発明で使用される一般式(A-1)~

(A-3)で表わされるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン、X⁻として、分岐状又は環状の炭素数8個以上、好ましくは10個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも1個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4~7個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも2個以上有するか、直鎖状又は分岐状の炭素数1~3個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも3個有するか、1~5個のハロゲン原子を有するか、もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~10個のエステル基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。これにより露光後発生する酸(上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸)の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム、ヨードニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好ましい。上記基が1個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

【0155】炭素数8個以上、好ましくは炭素数8~20個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素数8個以上、好ましくは炭素数8~20個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。炭素数4~7個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。炭素数4~7個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ

基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数1~3個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数1~3個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる、好ましくはフッ素原子である。直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~10個のエステルとしては、メチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、i-プロピルエステル基、n-ブチルエステル基、i-ブチルエステル基、t-ブチルエステル基、n-ヘキシルエステル基、i-ヘキシルエステル基、t-ヘキシルエステル基、n-ヘプチルエステル基、i-ヘプチルエステル基、t-ヘプチルエステル基、n-オクチルエステル基、i-オクチルエステル基、t-オクチルエステル基、n-ノニルエステル基、i-ノニルエステル基、t-ノニルエステル基、n-デカニルエステル基、i-デカニルエステル基、t-デカニルエステル基、シクロプロピルエステル基、シクロブチルエステル基、シクロペンチルエステル基、シクロヘキシルエステル基、シクロヘプチルエステル基、シクロオクチルエステル基、シクロノニルエステル基、シクロデカニルエステル基等が挙げられる。

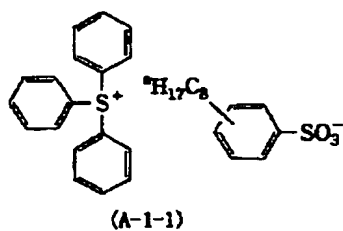
【0156】また、X⁻で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。

【0157】以下に、これらの化合物の具体例(A-1-1)~(A-1-66)、(A-2-1)~(A-2-59)、(A-3-1)~(A-3-35)を示すが、これに限定されるものではない。

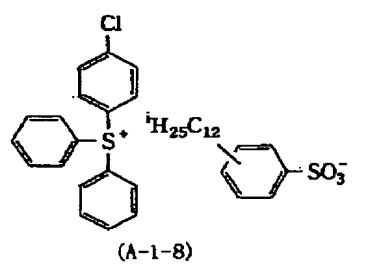
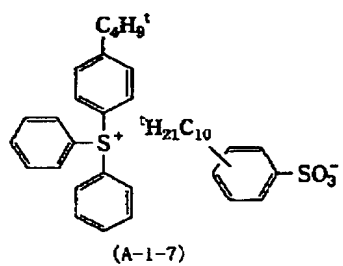
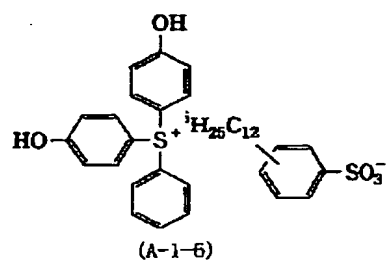
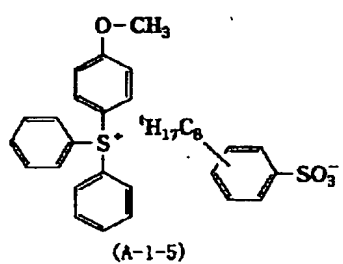
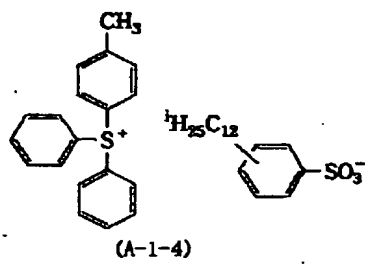
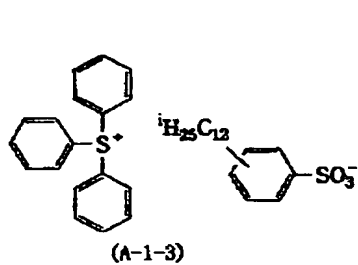
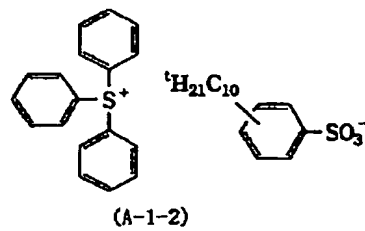
【0158】

【化68】

79

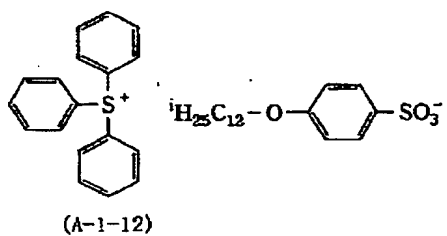
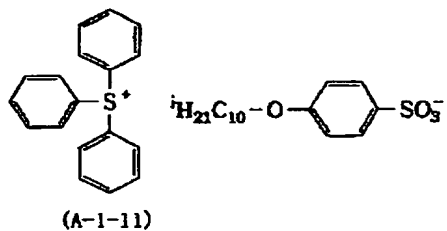
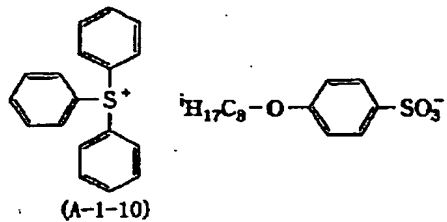
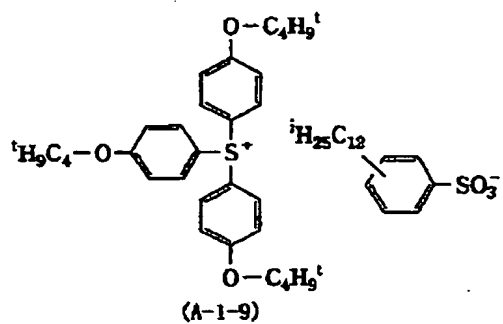


80



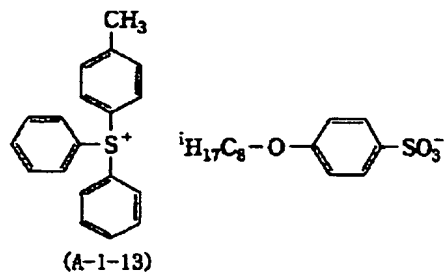
【0159】
【化69】

81

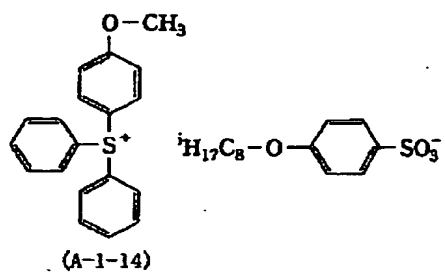


【0160】
【化70】

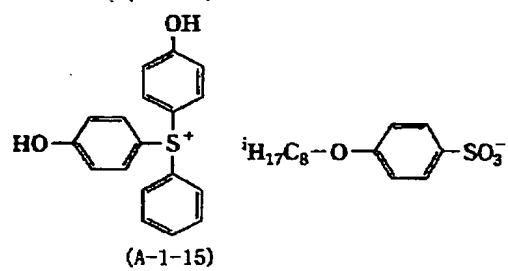
82



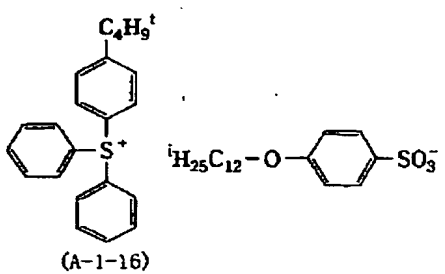
10



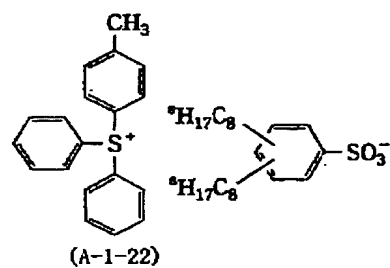
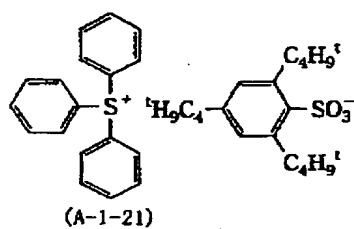
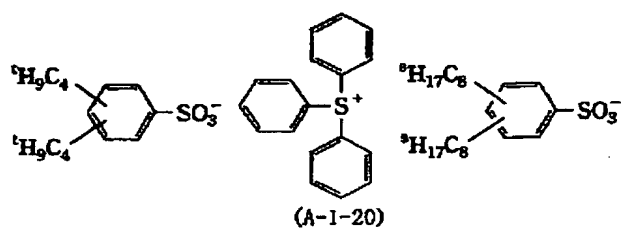
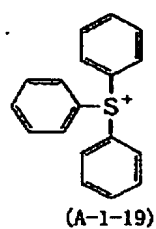
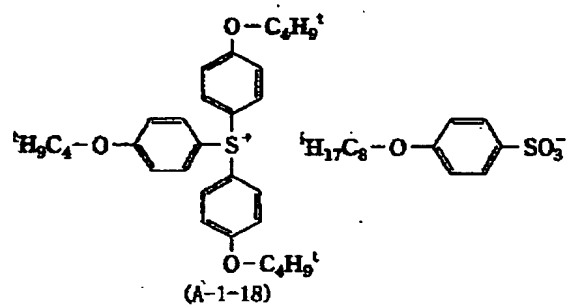
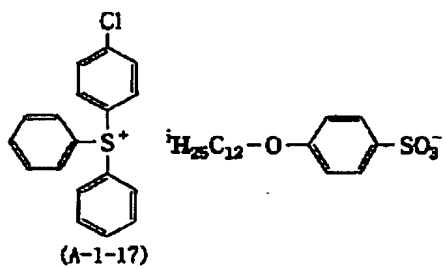
20



30



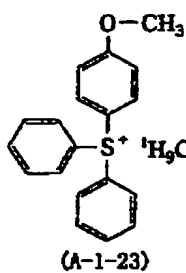
【0161】
【化71】



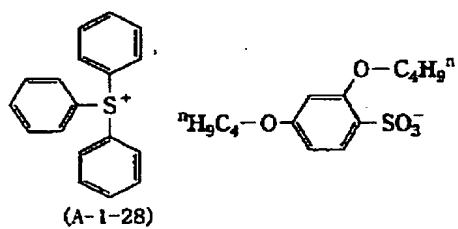
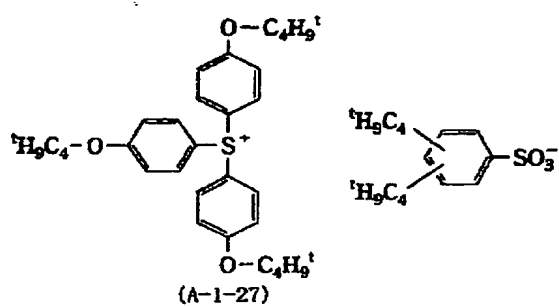
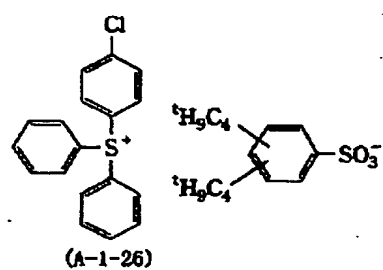
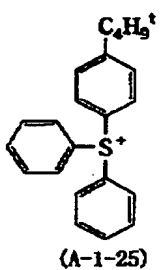
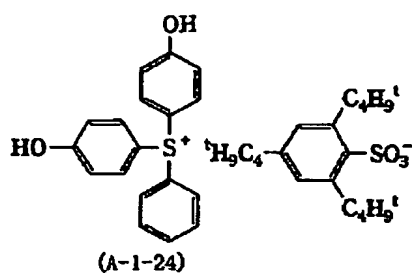
【0162】

【化72】

85



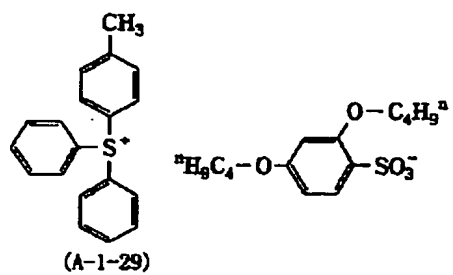
86



【0163】

【化73】

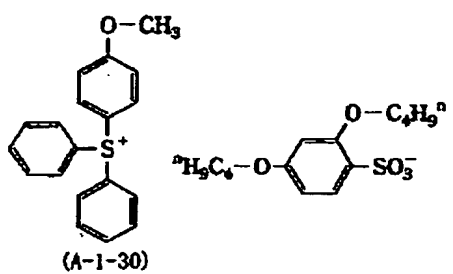
87



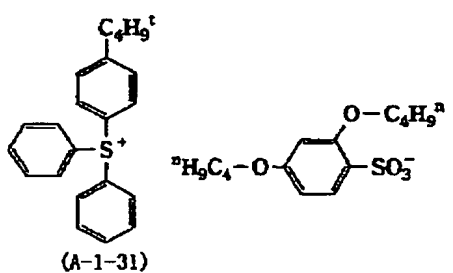
【 0 1 6 4 】

【 化 7 4 】

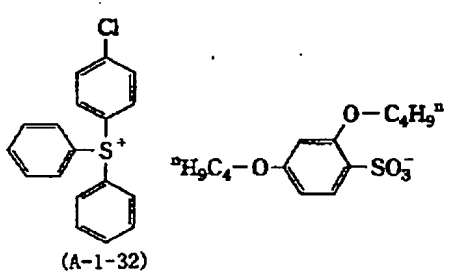
88



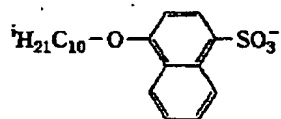
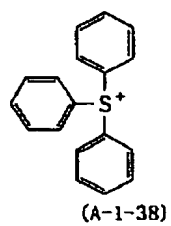
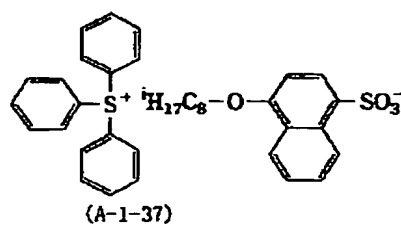
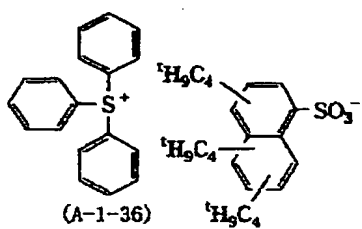
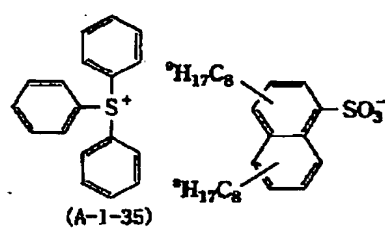
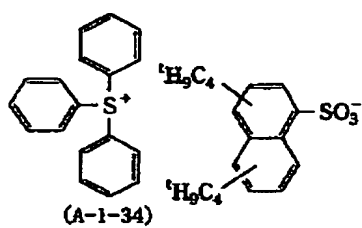
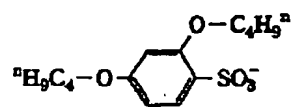
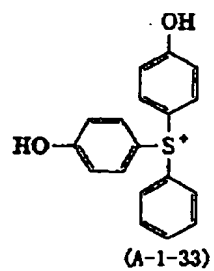
10



20



30

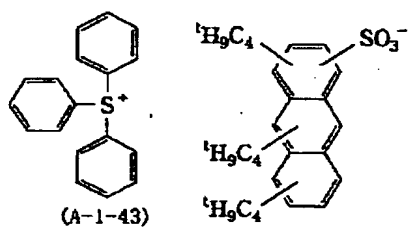
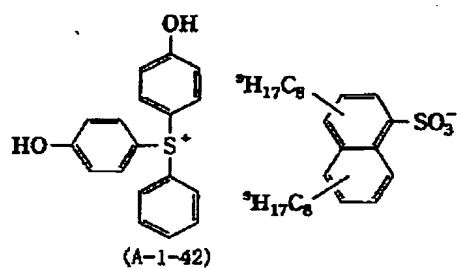
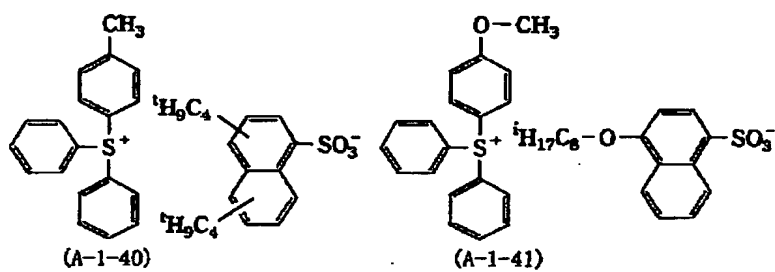
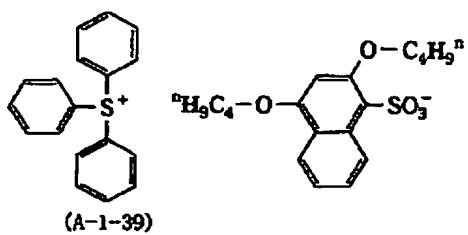


【0165】

【化75】

91

92



【0166】

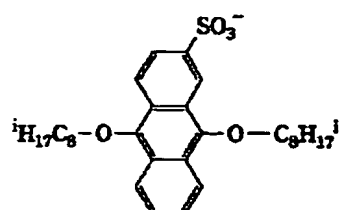
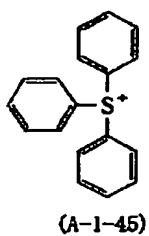
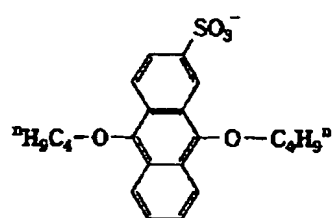
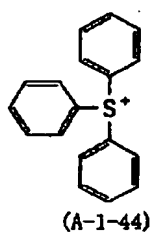
【化76】

93

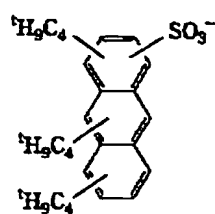
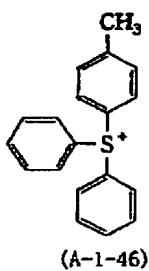
94

【0167】

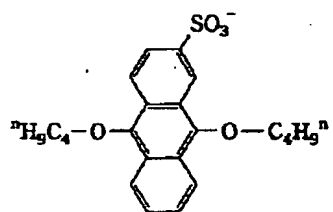
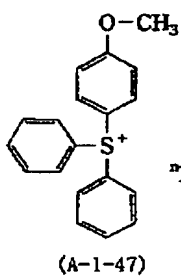
【化77】



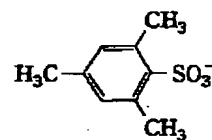
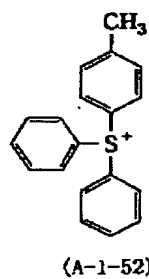
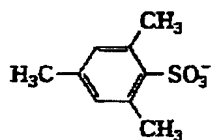
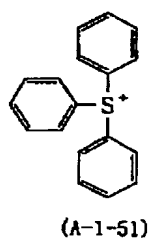
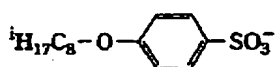
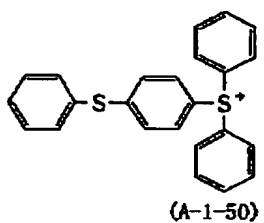
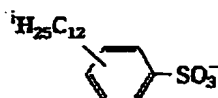
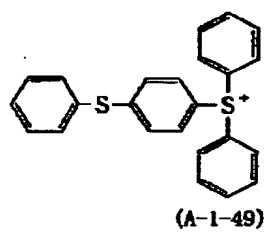
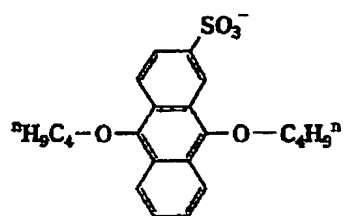
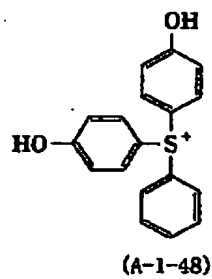
10



20



30

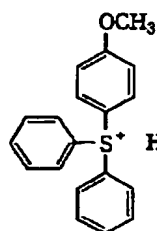


【0168】

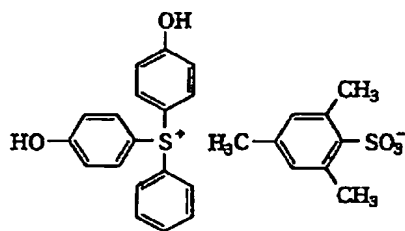
【化78】

97

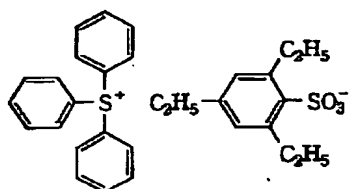
98



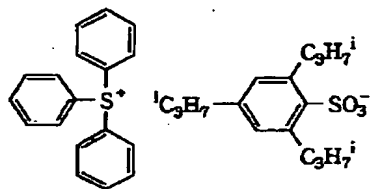
(A-1-53)



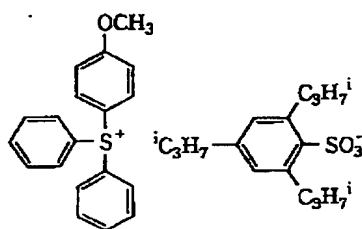
(A-1-54)



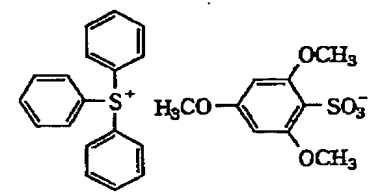
(A-1-55)



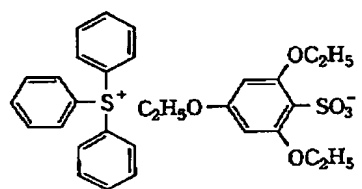
(A-1-56)



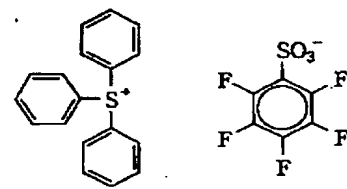
(A-1-57)



(A-1-58)



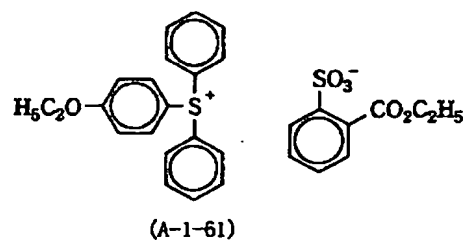
(A-1-59)



(A-1-60)

【0169】
【化79】

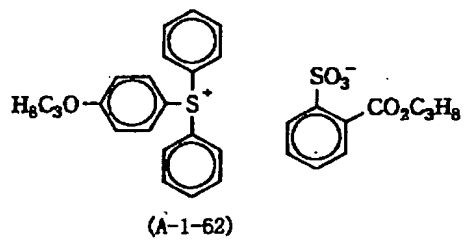
99



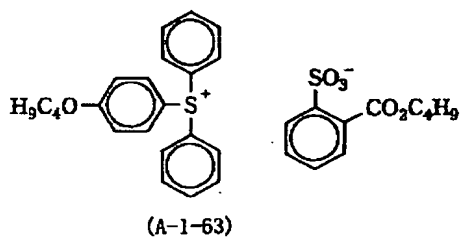
*【0170】

【化80】

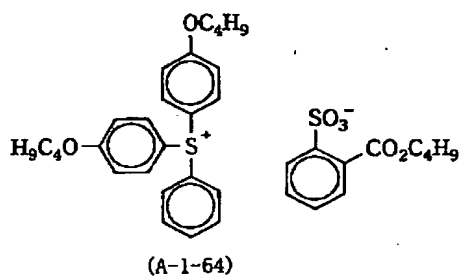
100



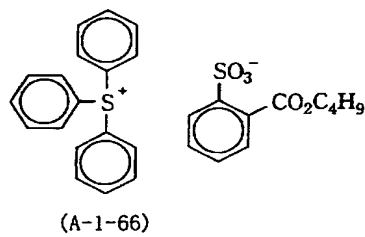
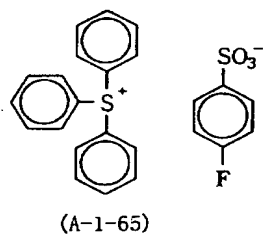
10



20



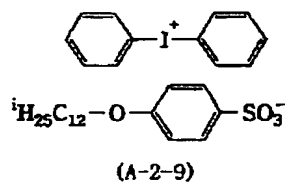
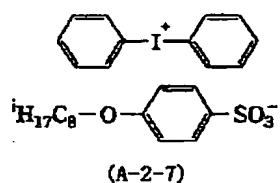
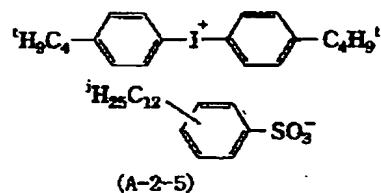
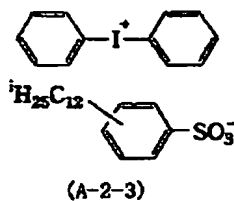
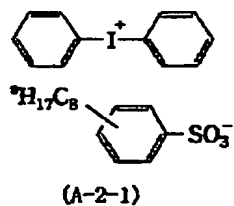
* 30



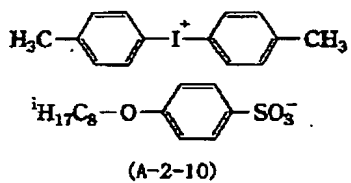
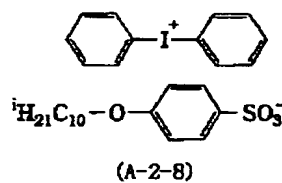
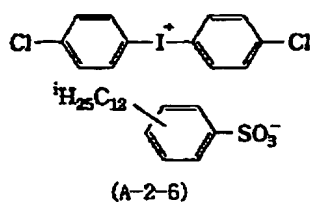
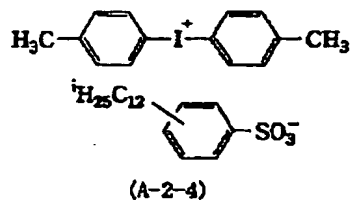
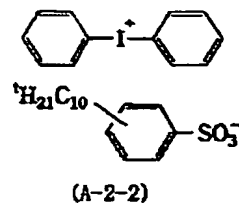
【0171】

【化81】

101

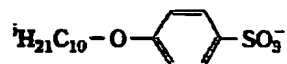
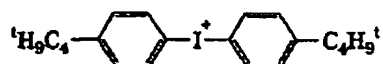


102

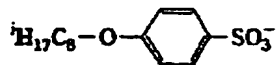
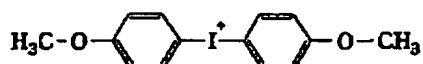


【0 1 7 2】

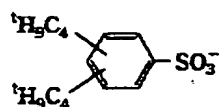
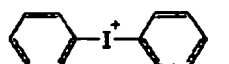
【化 8 2】



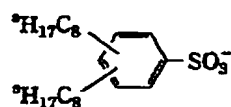
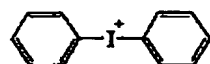
(A-2-11)



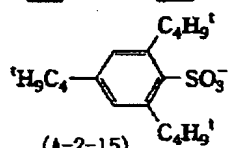
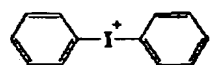
(A-2-12)



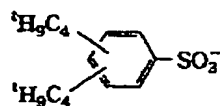
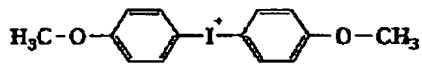
(A-2-13)



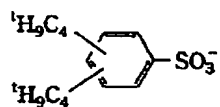
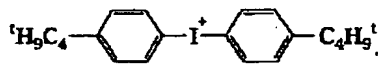
(A-2-14)



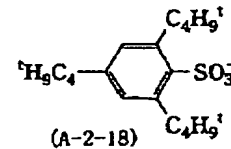
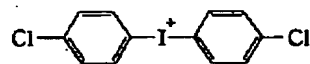
(A-2-15)



(A-2-16)



(A-2-17)

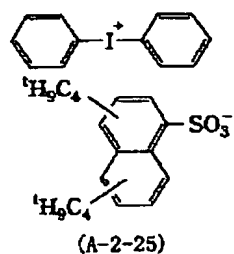
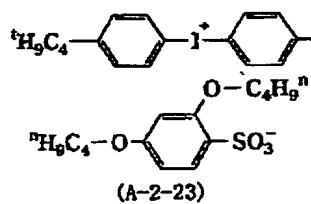
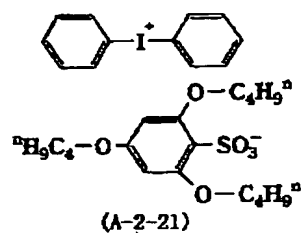
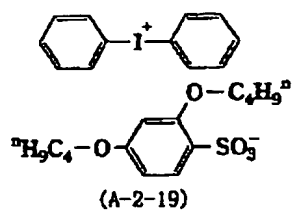


(A-2-18)

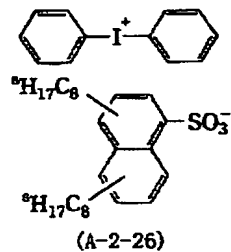
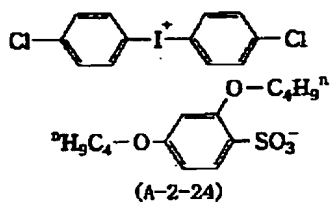
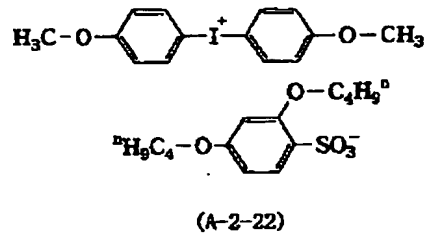
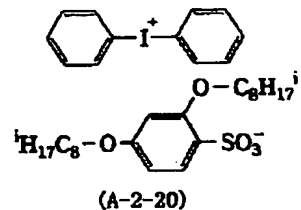
[0173]

[化83]

105



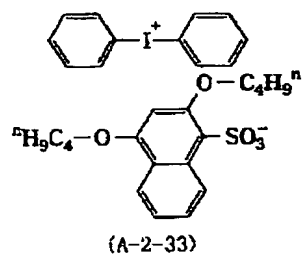
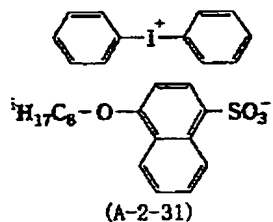
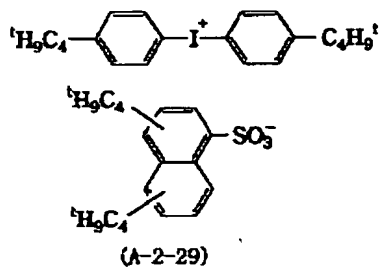
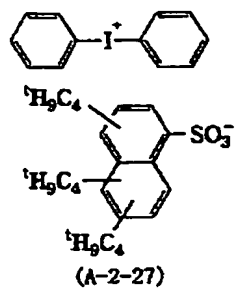
106



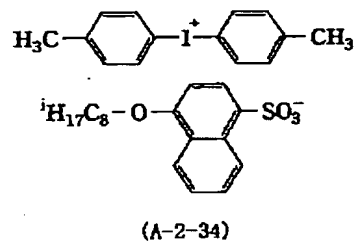
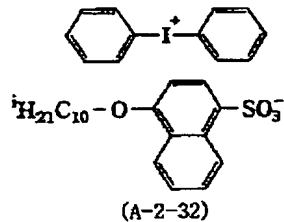
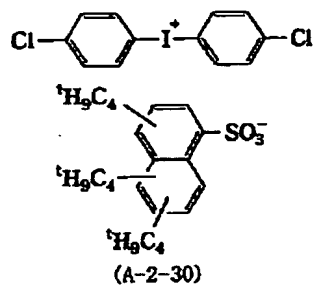
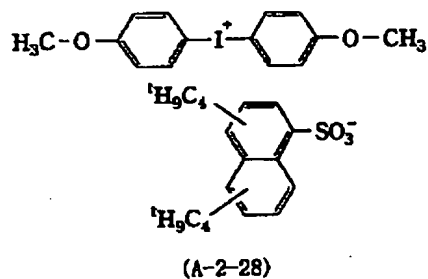
【0174】

【化84】

107



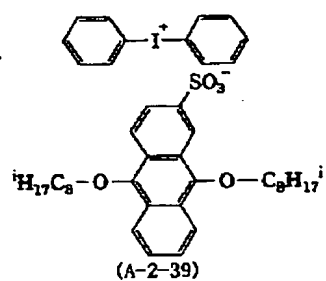
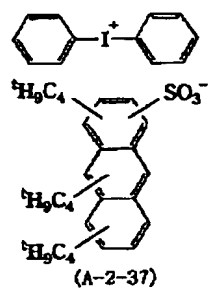
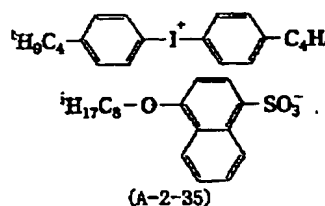
108



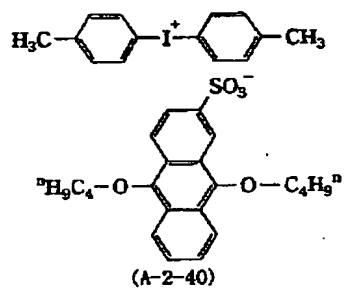
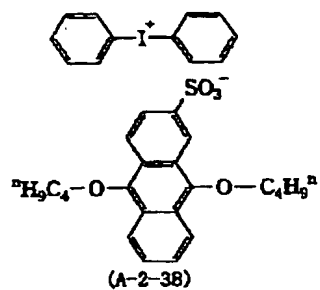
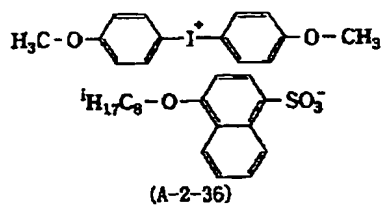
【0175】

【化85】

109



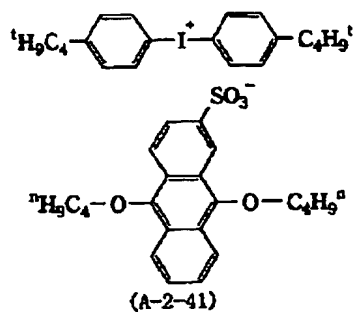
110



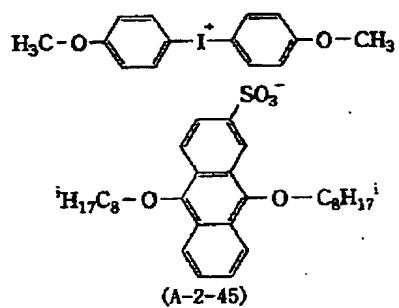
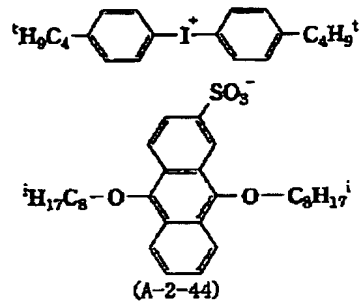
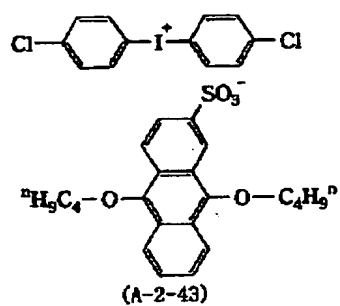
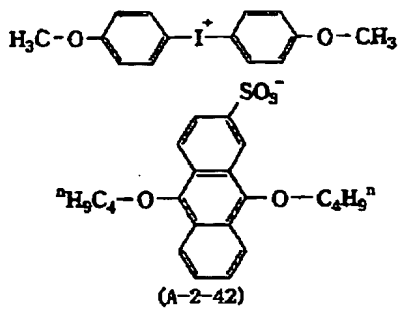
【0176】

【化86】

111



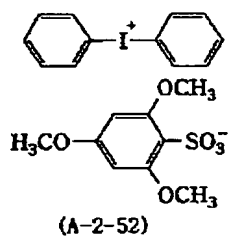
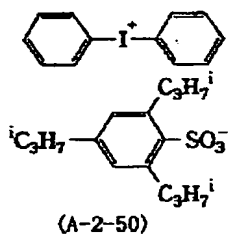
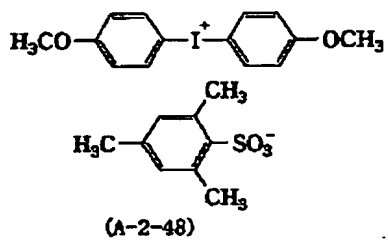
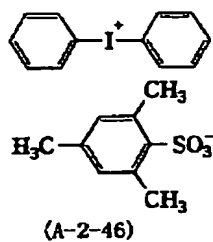
112



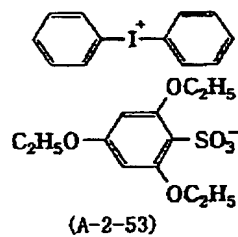
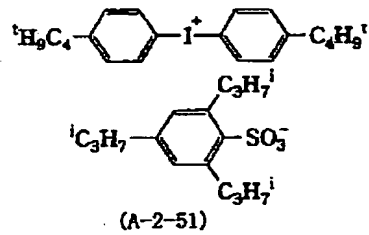
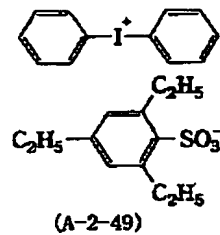
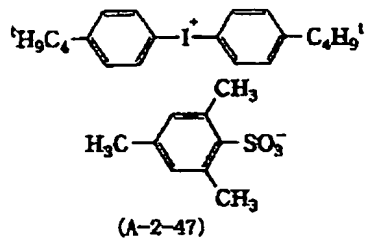
【0177】

【化87】

113



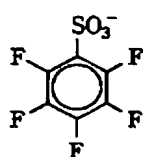
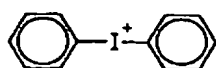
114



【0178】

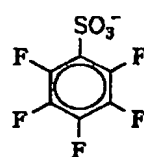
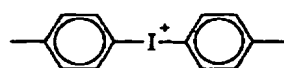
30 【化88】

115

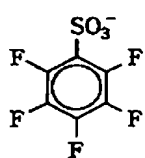
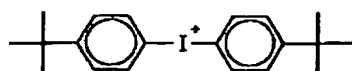


(A-2-54)

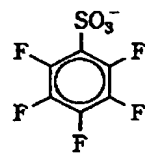
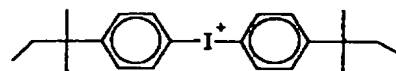
116



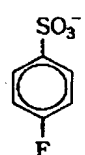
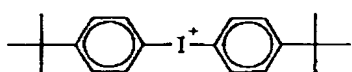
(A-2-55)



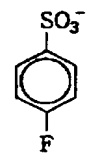
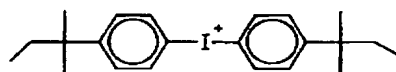
(A-2-56)



(A-2-57)



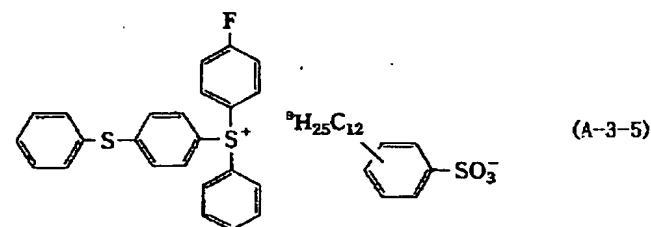
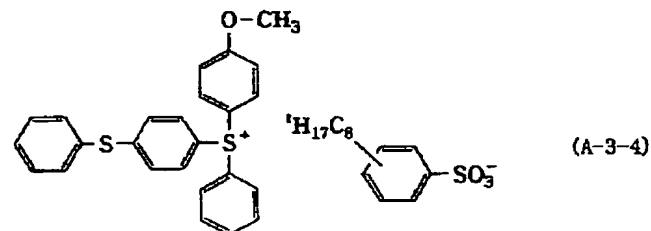
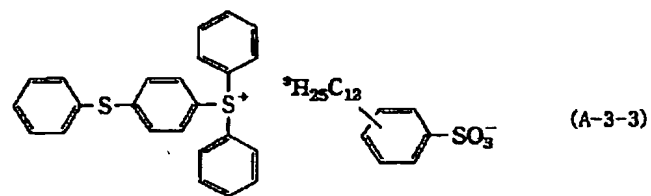
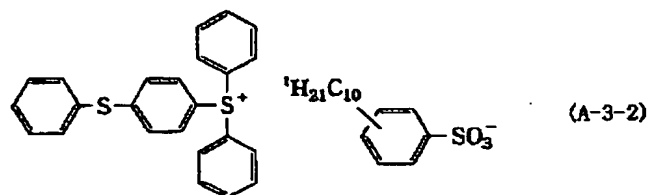
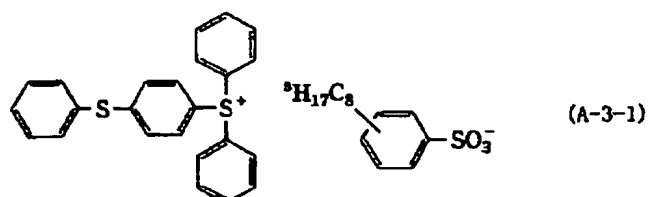
(A-2-58)



(A-2-59)

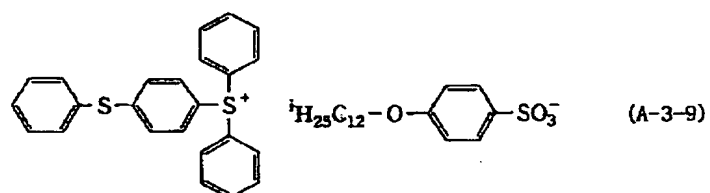
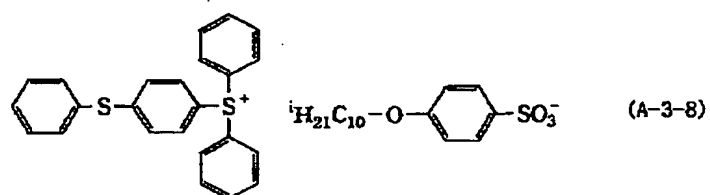
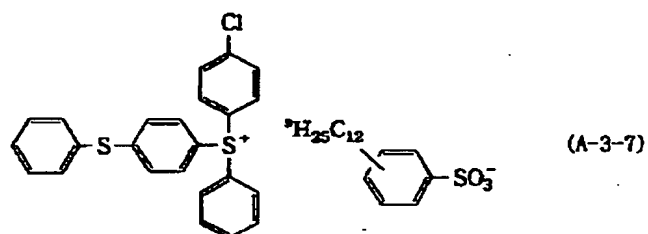
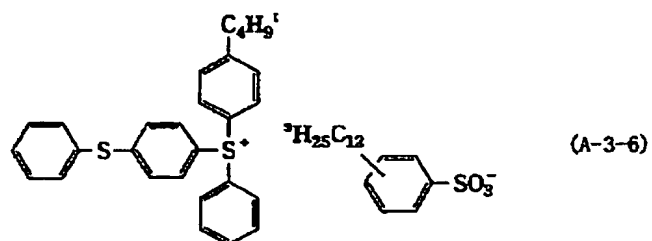
【0 1 7 9】

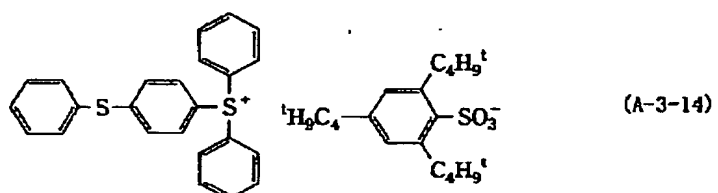
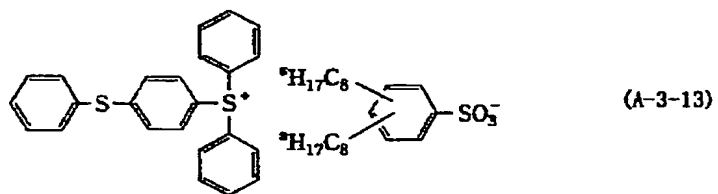
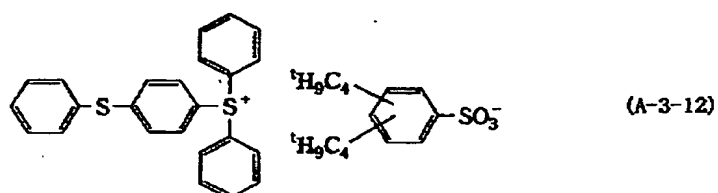
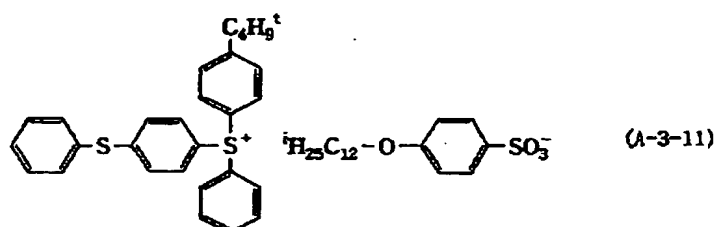
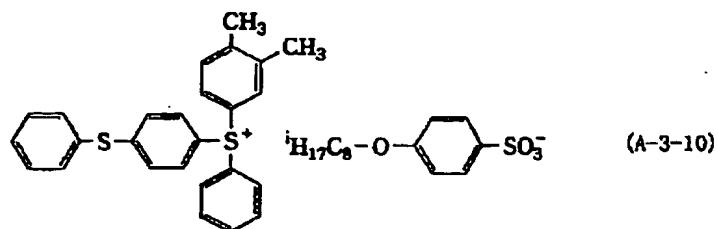
【化 8 9】



【 0 1 8 0 】

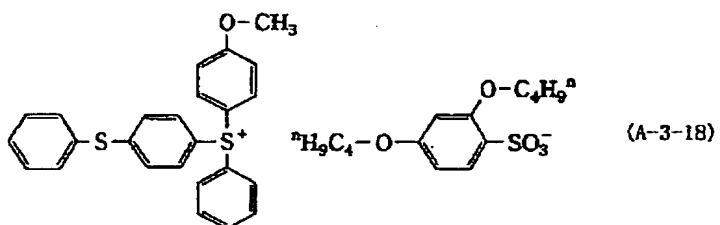
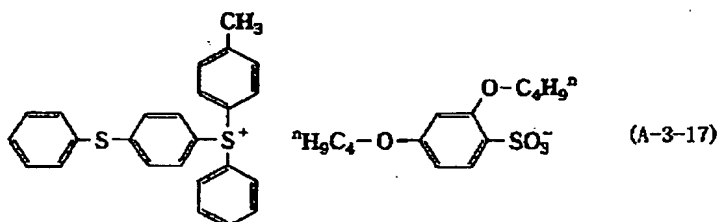
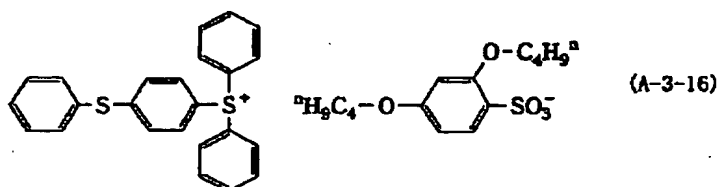
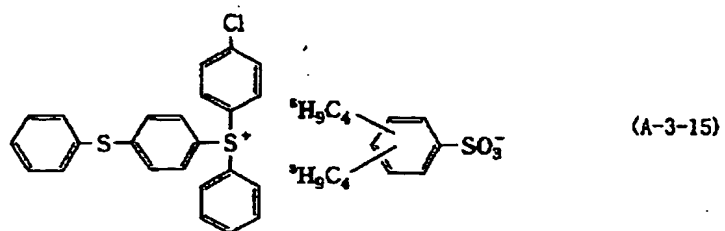
【 化 9 0 】

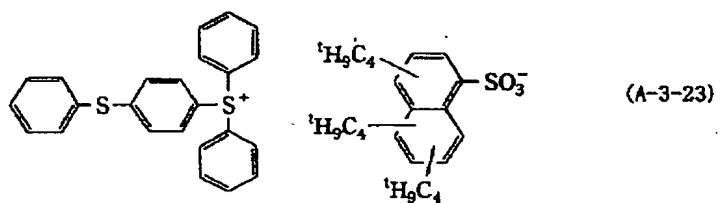
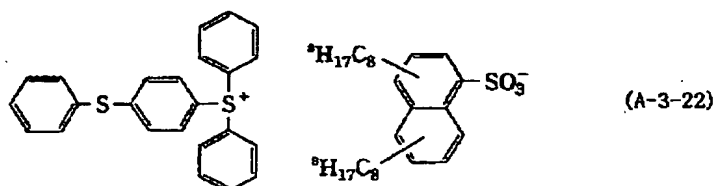
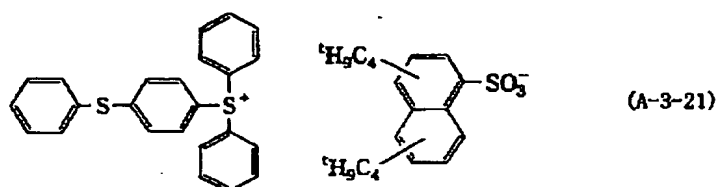
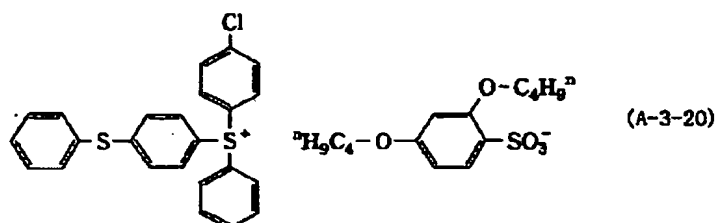
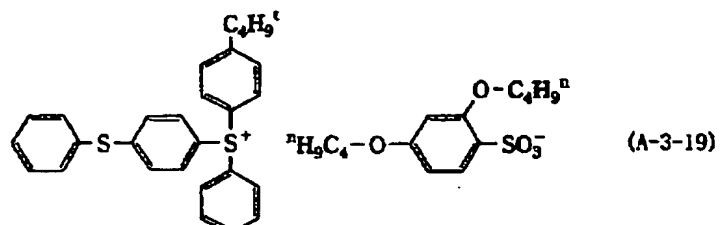




【0182】

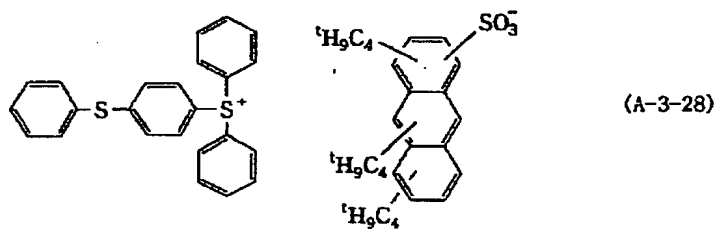
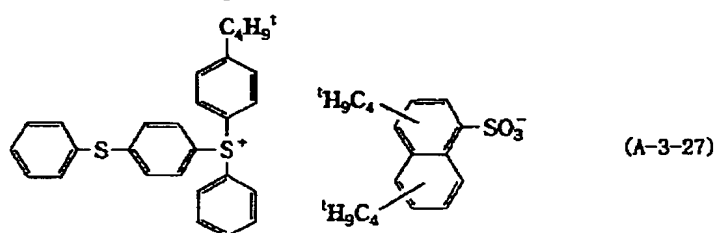
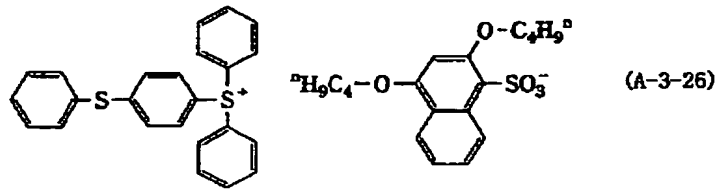
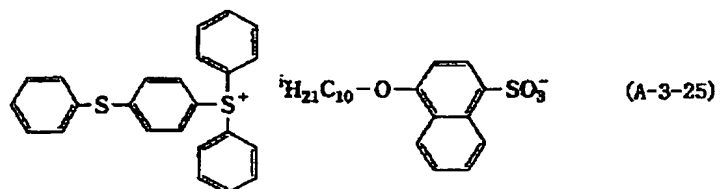
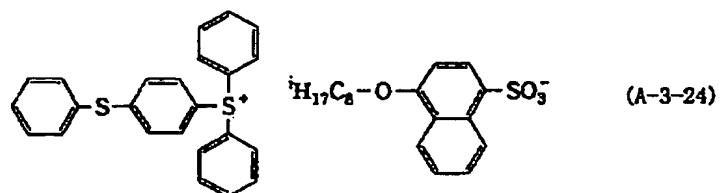
【化92】





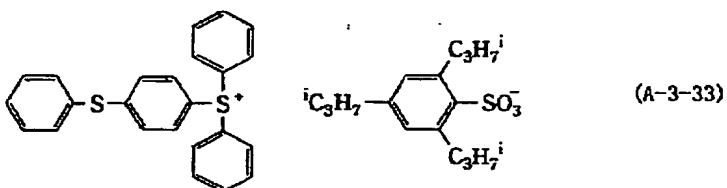
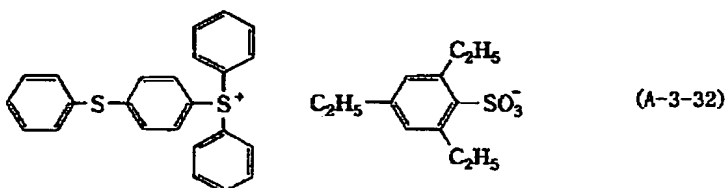
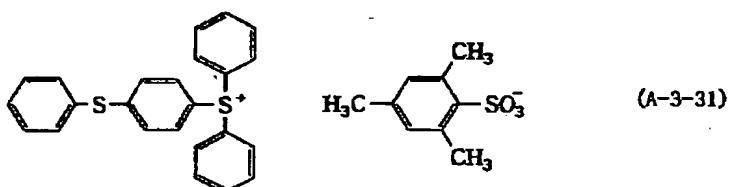
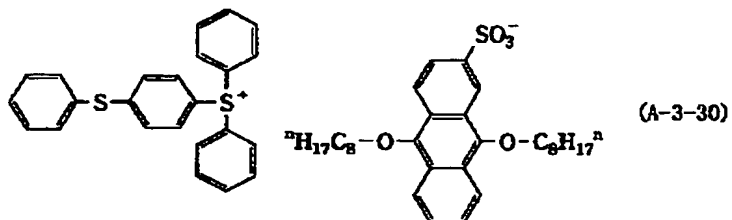
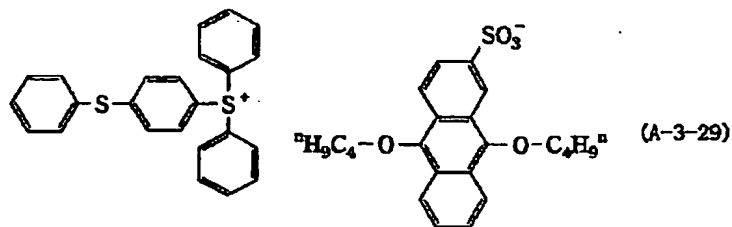
【0184】

【化94】



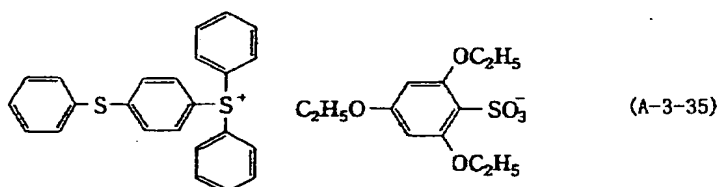
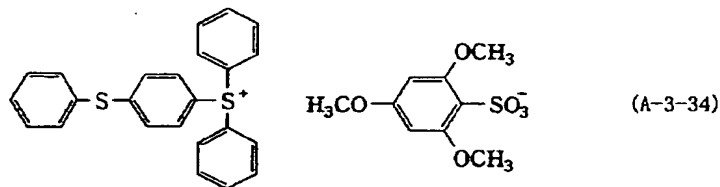
【 0 1 8 5 】

【 化 9 5 】



【0186】

* * 【化96】



【0187】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(A-1)～(A-3)で表される化合物は、例えば対応するCl⁻塩(一般式(A-1)～(A-3)でX⁻をCl⁻で置換した化合物)と、X⁻Y⁺で表わされる化合物(X⁻は一般式(A-1)～(A-3)の場合と同義であ

り、Y⁺はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0188】一般式(A-4)、(A-5)で示される酸発生剤

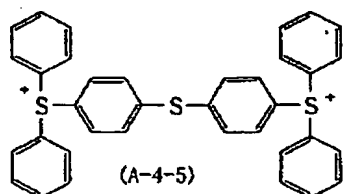
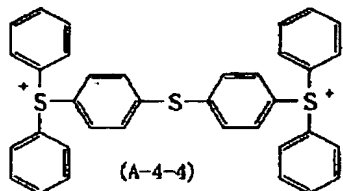
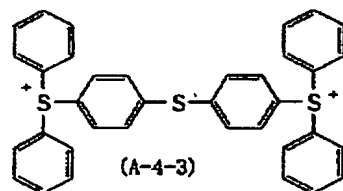
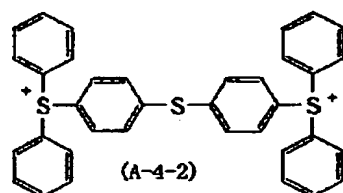
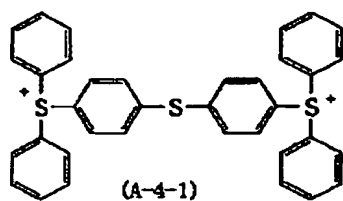
50 一般式(A-4)、(A-5)において、R₁₁～R₁₃、

131

R₁₄～R₁₆におけるアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子は前記R¹～R⁶のものと同様のものを具体例として挙げることができる。R₆、X⁻は、前記と同義である。

【0189】また、l、m、nが各々2又は3の場合、2又は3個のR₁₁～R₁₃あるいはR₁₄～R₁₆のうちの各々の2個が互いに結合して、炭素環、複素環又は芳香環を含む5～8個の元素からなる環を形成してもよい。 *

11

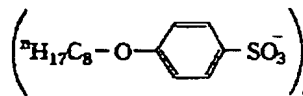
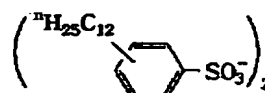
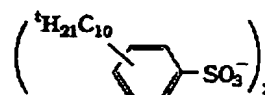
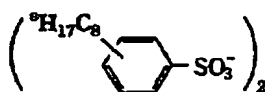


132

*【0190】以下に、一般式(A-4)で表される化合物の具体例(A-4-1)～(A-4-28)、一般式(A-5)で表される化合物の具体例(A-5-1)～(A-5-30)を示すが、これに限定されるものではない。

【0191】

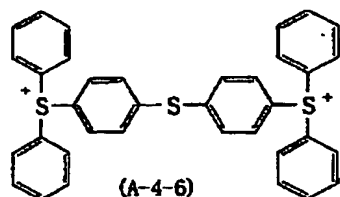
【化97】



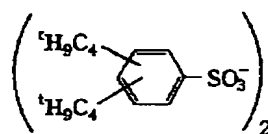
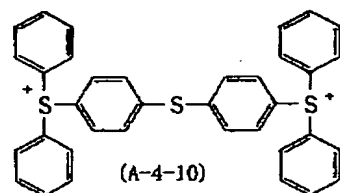
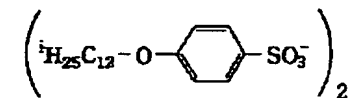
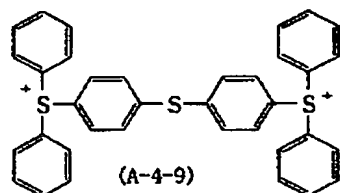
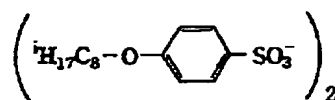
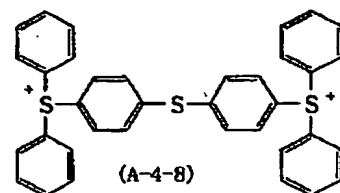
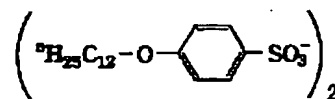
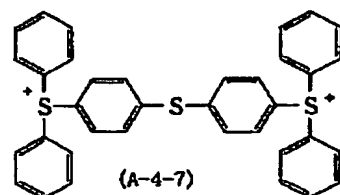
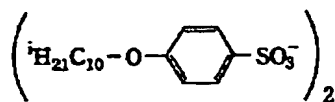
【0192】

【化98】

133



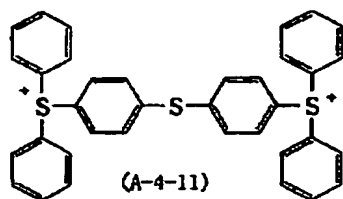
134



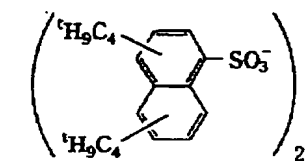
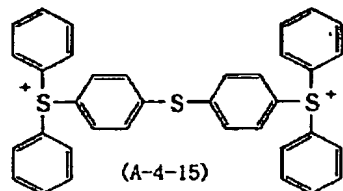
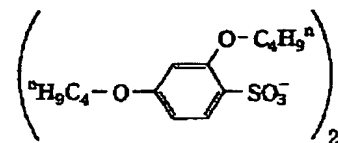
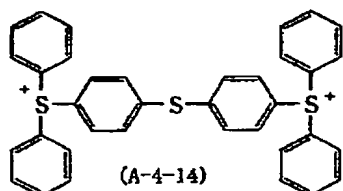
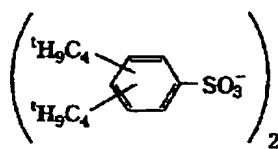
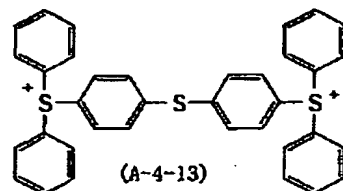
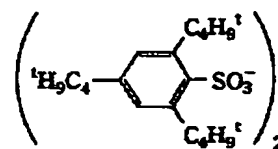
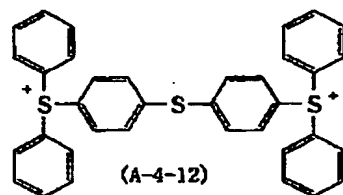
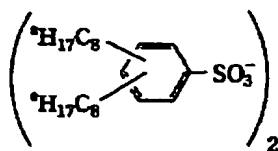
【0193】

【化99】

135



136

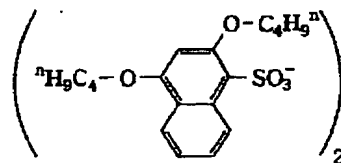
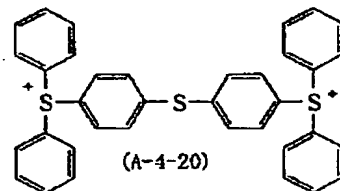
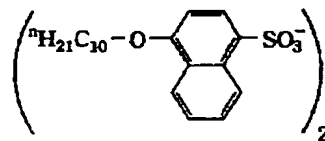
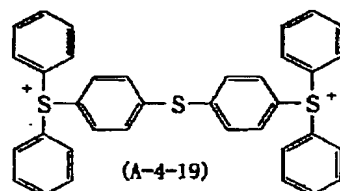
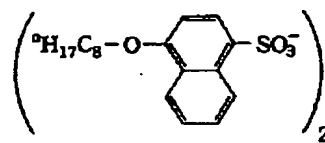
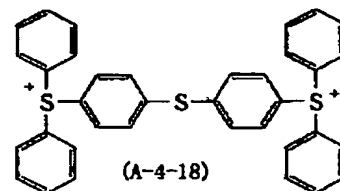
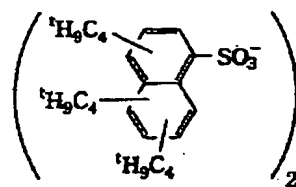
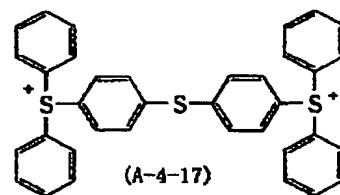
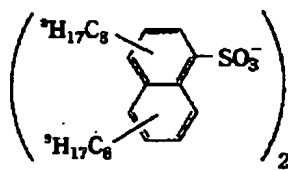
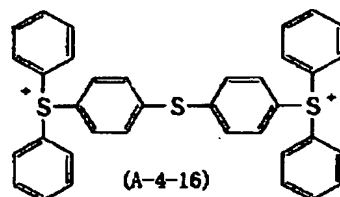


【0194】

【化100】

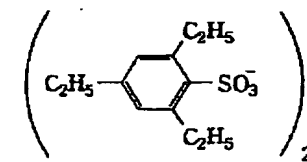
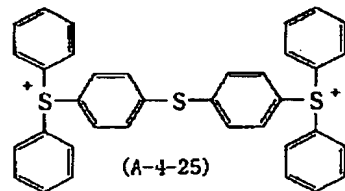
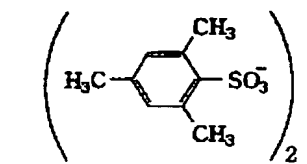
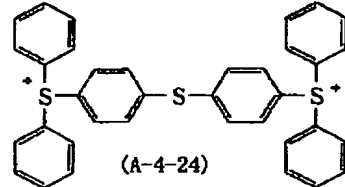
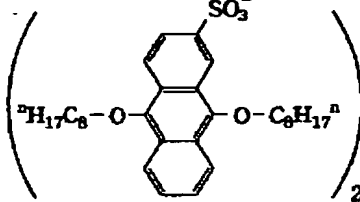
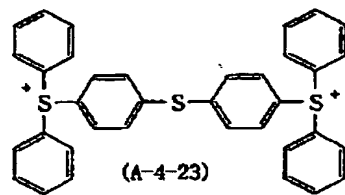
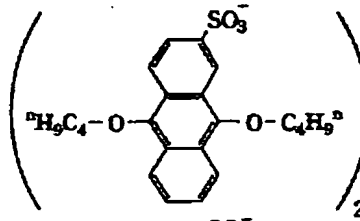
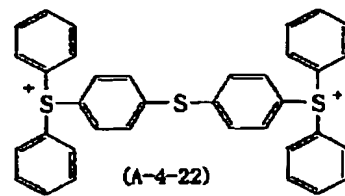
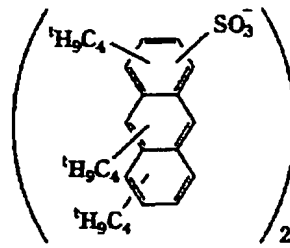
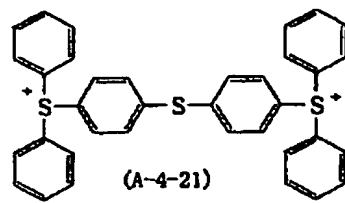
137

138



【0195】

【化101】

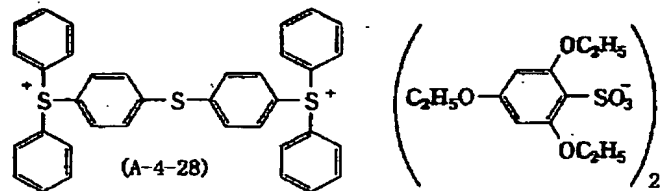
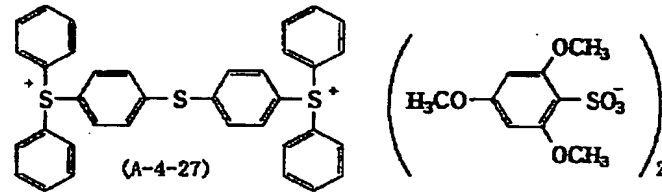
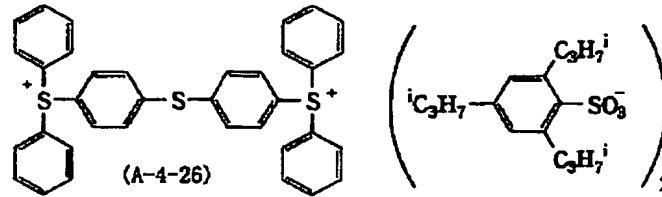


【0196】

【化102】

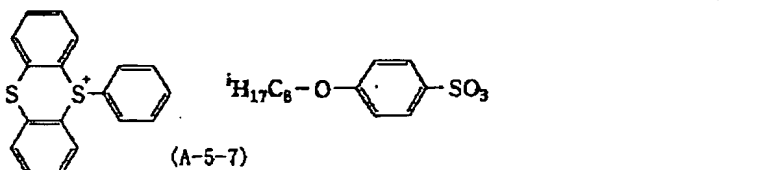
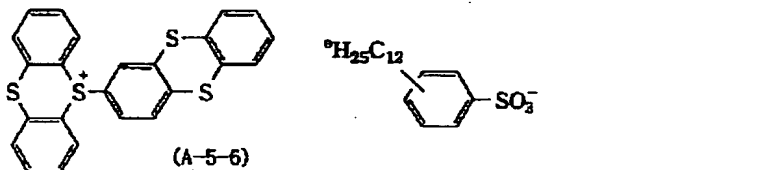
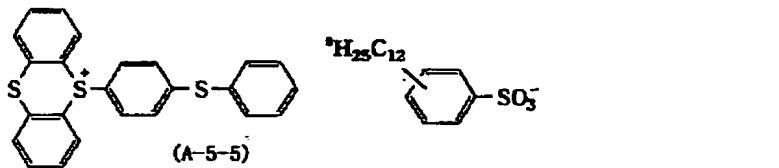
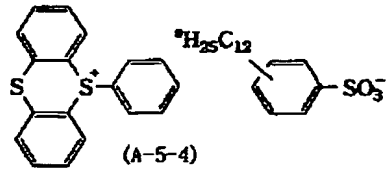
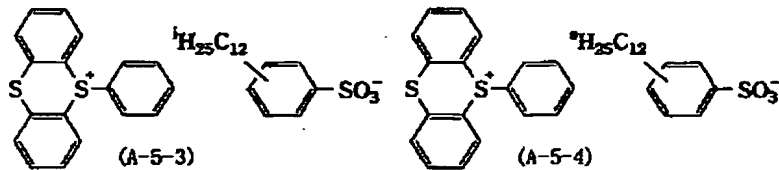
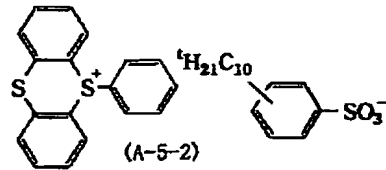
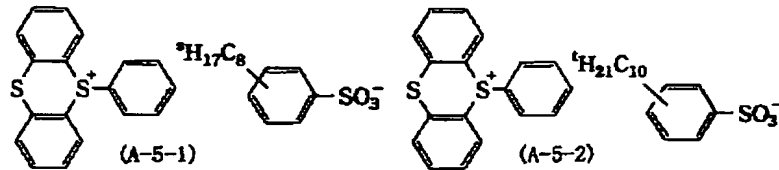
141

142



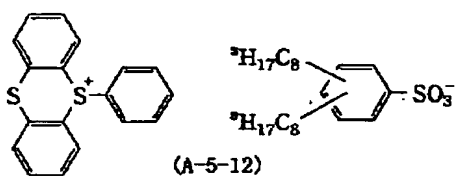
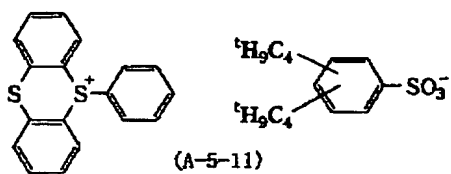
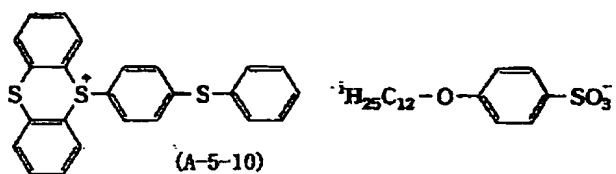
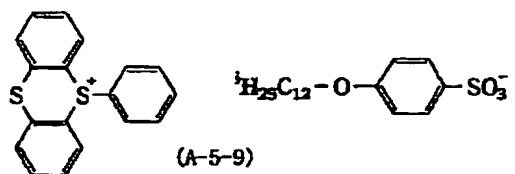
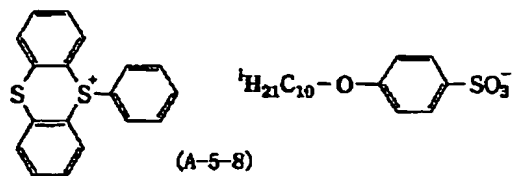
【0197】

20 【化103】



【0198】

50 【化104】

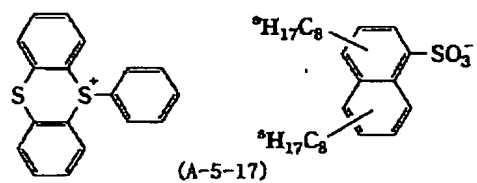
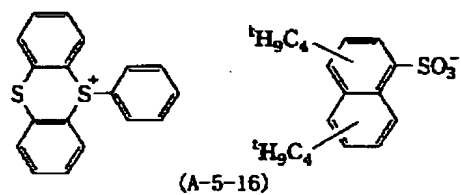
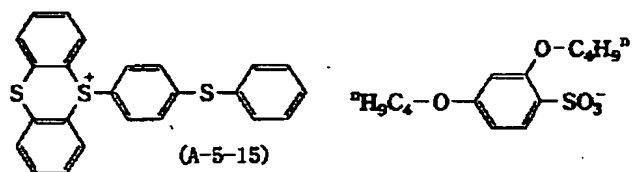
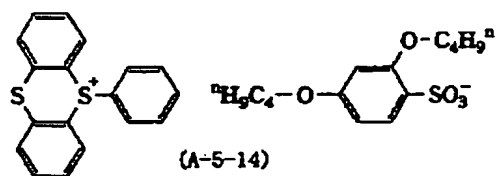
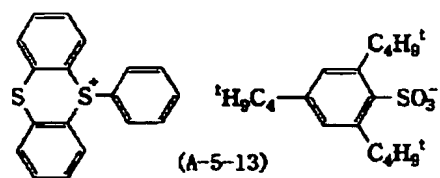


【0199】

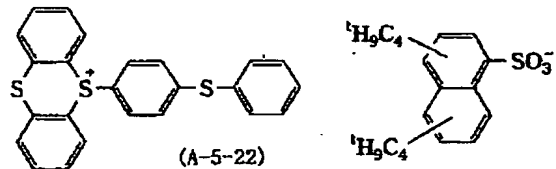
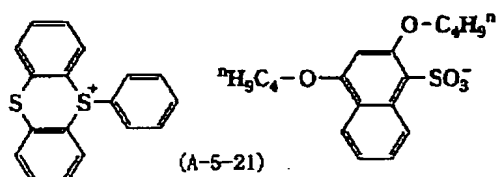
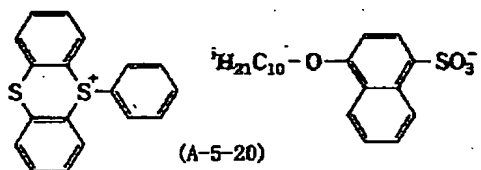
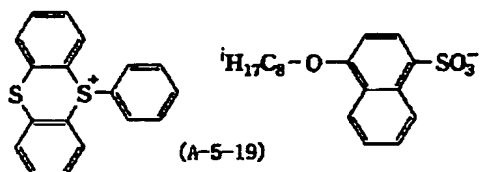
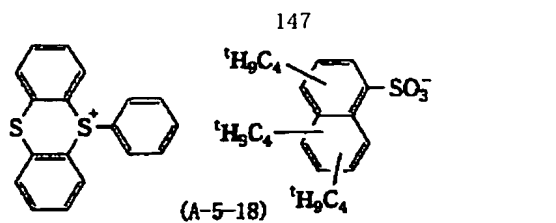
【化105】

145

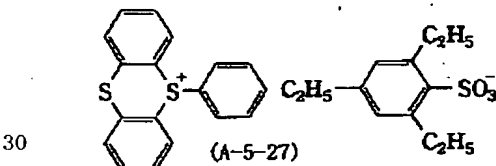
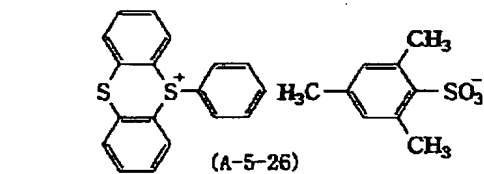
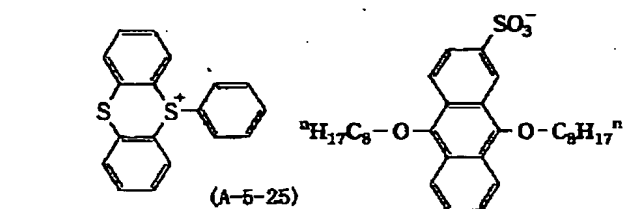
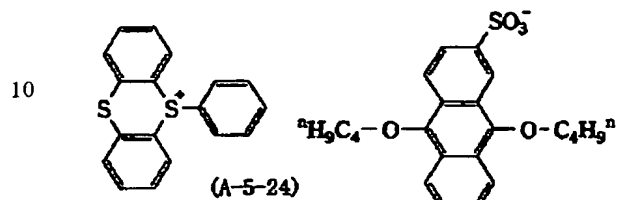
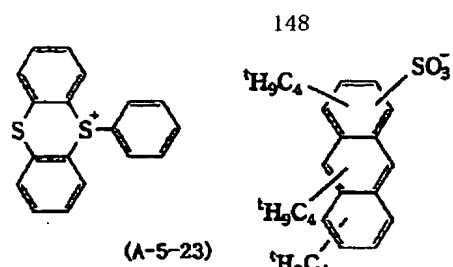
146



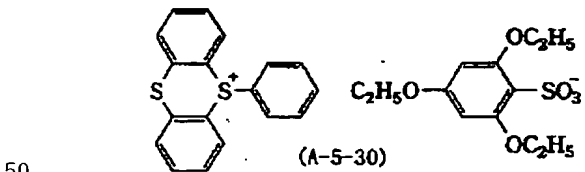
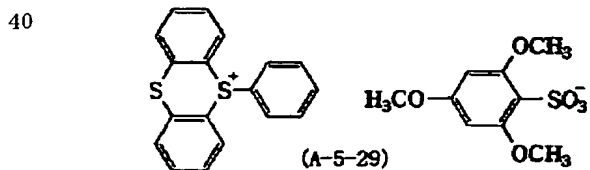
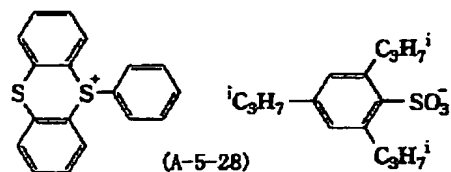
【0200】
【化106】



【0201】
【化107】



【0202】
【化108】



【0203】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(A-4)、(A-5)で表される化合物は、例えば対応するCl⁻塩(一般式(A-4)、(A-5)でX⁻をCl⁻で置換した化合物)と、X⁻Y⁺で表わされる化合物(X⁻は一般式(A-4)、(A-5)の場合と同義、Y⁺はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0204】一般式(A-6)で表される酸発生剤前記一般式(A-6)におけるY及びR₃₁~R₅₁の直鎖、分岐、環状アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基のような炭素数1~20個の直鎖又は分岐アルキル基及びシクロプロピル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられる。アルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0205】また、Yのアラルキル基としてはベンジル基もしくはフェネチル基のような炭素数7~12個のアラルキル基が挙げられる。アラルキル基の好ましい置換基としては、炭素数1~4の低級アルキル基、炭素数1~4の低級アルコキシ基、ニトロ基、アセチルアミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0206】R₃₁~R₅₁のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基のような炭素数1~20個のアルコキシ基又はエトキシエトキシ基などの置換基を有するアルコキシ基が挙げられる。アシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。スルホニルアミノ基としてはメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基など炭素数1~4個のスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基のような置換または無置換のベンゼンスルホニルアミノ基が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、エトキシエトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基などの炭素数2~20個のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0207】アシロキシ基としてはアセトキシ基、プロパノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような炭素数2~20個のアシロキシ基が挙げられる。アラルキル基としては置換または無置換ベン

ジル基、置換または無置換フェネチル基などの炭素数7~15個のアラルキル基があげられる。アラルキル基の好ましい置換基としては前記にあげたものと同じものがあげられる。

【0208】R₃₁~R₅₁においては、R₃₁~R₃₅、R₃₆~R₄₂及びR₄₃~R₅₁はそれぞれの群のうちの2つが結合して炭素及び/又はヘテロ原子からなる5~8員環を形成してもよい。このような5~8員環としては、例えばシクロヘキサン、ピリジン、フラン又はピロリジンがあげられる。また、X、Yは別のイミドスルホネート化合物の残基と結合していてもよく、2量体、3量体を形成していても良い。別のイミドスルホネートとしては、一般式(A-6)で表される化合物で、X又はYのところで1価の基になったものがあげられる。

【0209】Xのアルキレン基としては、直鎖又は分岐の炭素数1~10個のアルキレン基あるいはヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環の環状アルキレン基が挙げられる。直鎖又は分岐のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はオクチレン基などがあげられる。アルキレン基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基はR₃₁~R₅₁で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0210】環状アルキレン基としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、などの炭素数4~8個の単環シクロアルキレン基、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプチレン基などの炭素数5~15個の多環シクロアルキレン基が挙げられ、シクロアルキレン基の好ましい置換基としては、炭素数1~4個のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシ基、アシル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基はR₃₁~R₅₁で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0211】アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アリーレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニ

151

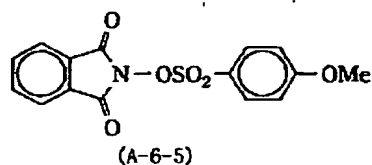
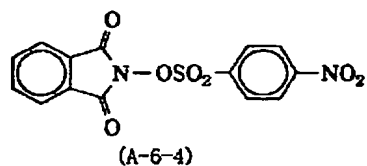
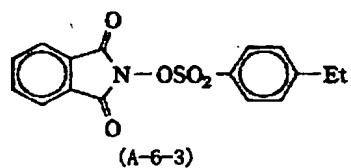
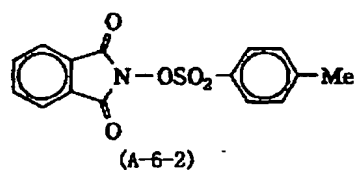
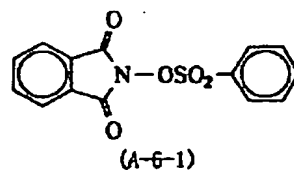
ルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0212】アルケニレン基としては炭素数2～4個のアルケニレン基があげられ、例えばエテニレン基、ブテニレン基等が挙げられ、アルケニレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は $R_{31} \sim R_{51}$ で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。環状アルケニレン基としてはシクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、などの炭素数4～8個の単環シクロアルケニレン基、7-オキサビシクロ〔2.2.1〕ヘプテニレン基、ノルボルネニレン基などの炭素数5～15個の多環シクロアルケニレン基が挙げられる。アラルキレン基としては、トリレン基、キシリレン基などが挙げられ、その置換基としてはアリーレン基で挙げた置換基をあげることができる。以下に、これらの一般式(A-6)で表される化合物の具体例(A-6-1)～(A-6-49)を示すが、これに限定されるものではない。

【0213】

【化109】

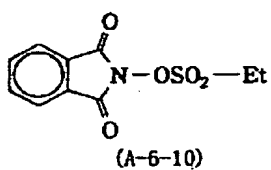
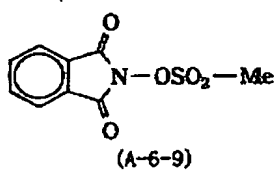
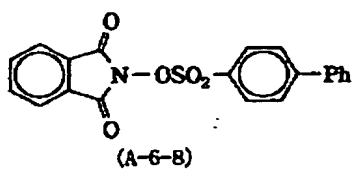
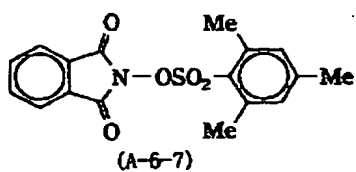
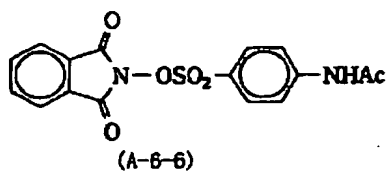
152



【0214】

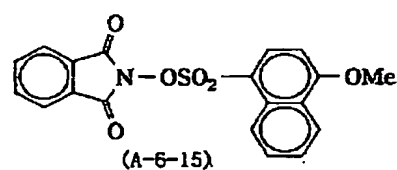
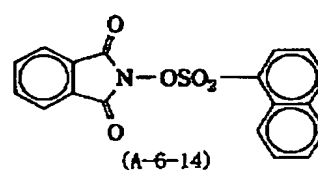
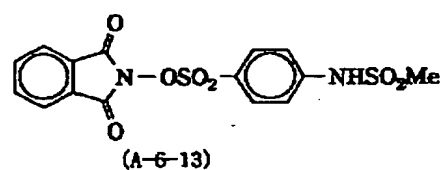
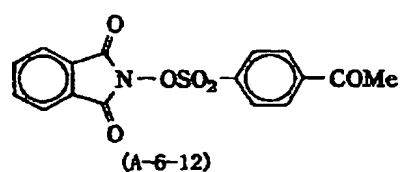
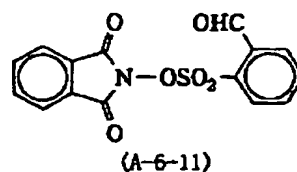
【化110】

153



【0215】
【化111】

154

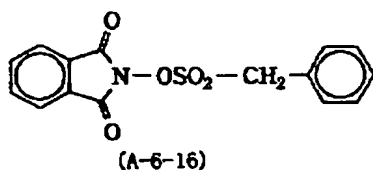


【0216】
【化112】

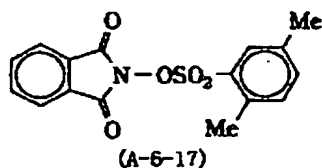
10

20

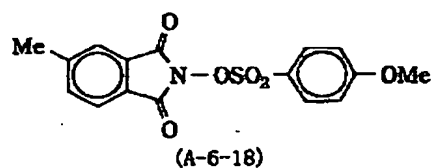
155



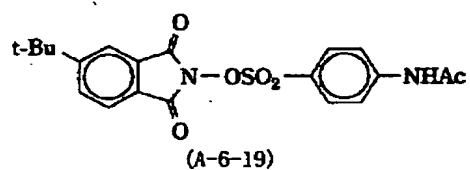
(A-6-16)



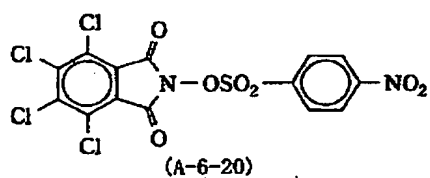
(A-6-17)



(A-6-18)



(A-6-19)

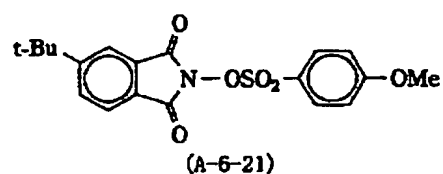


(A-6-20)

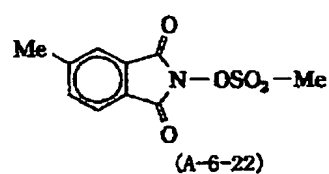
【0217】

【化113】

156

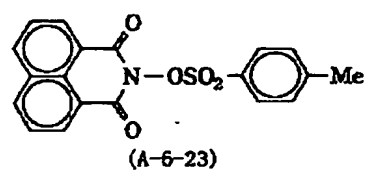


(A-6-21)



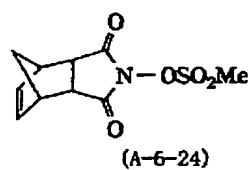
(A-6-22)

10

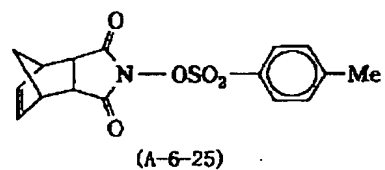


(A-6-23)

20



(A-6-24)

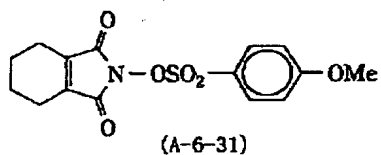
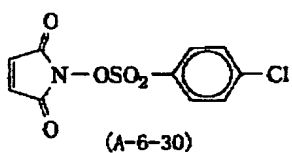
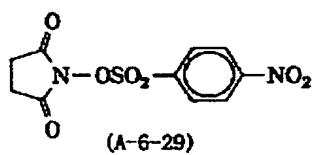
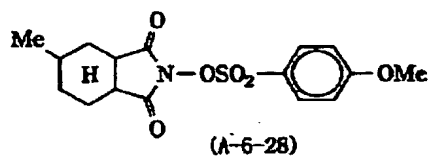
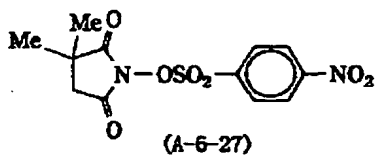
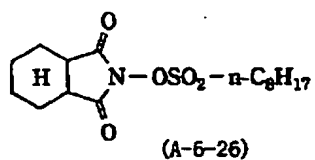


(A-6-25)

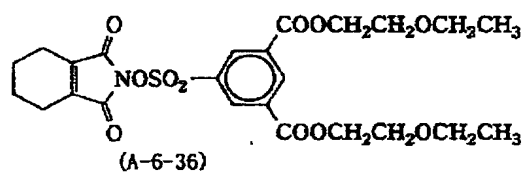
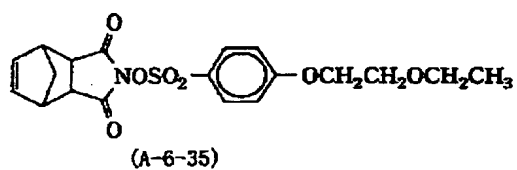
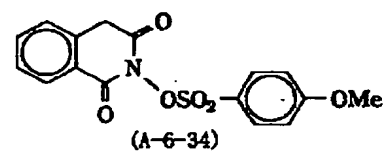
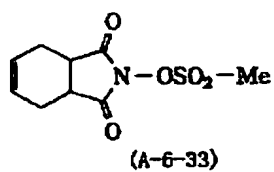
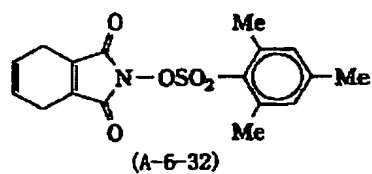
【0218】

【化114】

157



158



10

20

【0220】

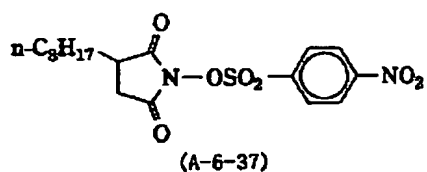
【化116】

30

【0219】

【化115】

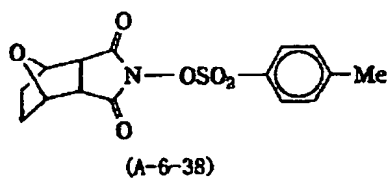
159



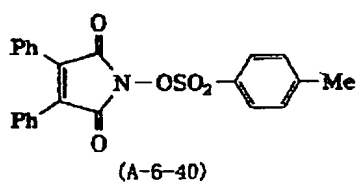
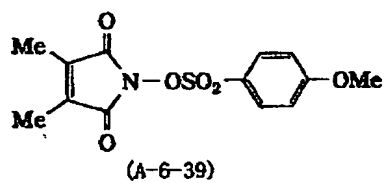
160

【0221】

【化117】

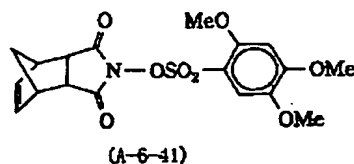


10

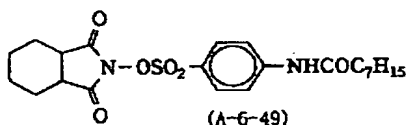
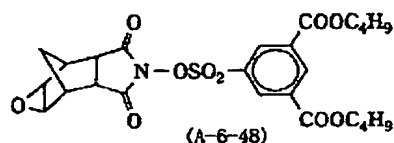
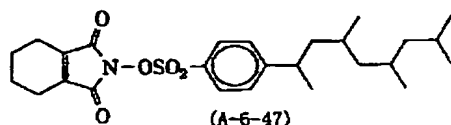
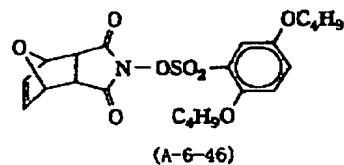
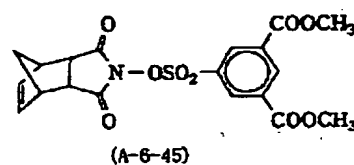
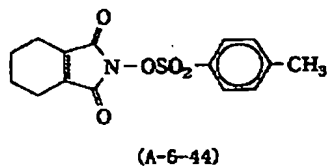
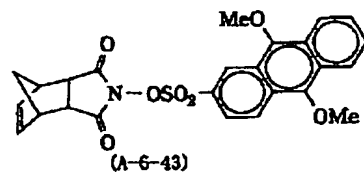
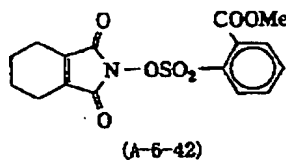


20

161



162



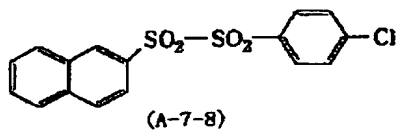
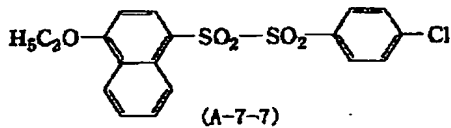
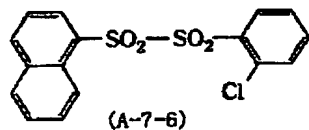
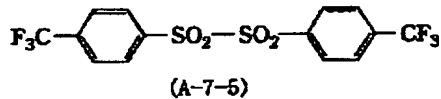
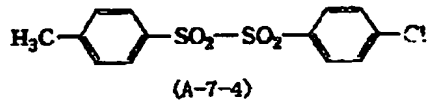
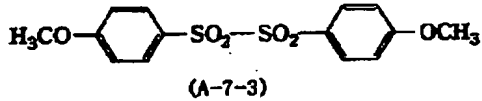
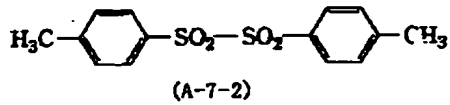
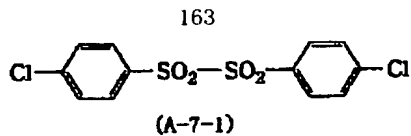
【0222】一般式(A-6)で表される化合物は、G. F. Jaubert 著、Ber... 28,360(1895)の方法、D. E. Ames等 30 著、J. Chem. Soc... 3518(1955)の方法、あるいはM. A. Stolberg等著、J. Am. Chem. Soc... 79,2615(1957)の方法等に従い合成されたN-ヒドロキシイミド化合物とスルホン酸クロリドとを塩基性条件下、例えばL. Bauer 等著、J. Org. Chem... 24,1294(1959)の方法に従い合成することが可能である。

【0223】一般式(A-7)で表される酸発生剤
一般式(A-7)中、Ar₁、Ar₂は、同一または異な
って、置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここ
で、アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフ 40
チル基などが挙げられる。アリール基の置換基として
は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ア
シル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スル
ホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキ
シカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル
基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホル
ミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ
基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上記R₃₁~
R₅₁で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としては
フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げる 50

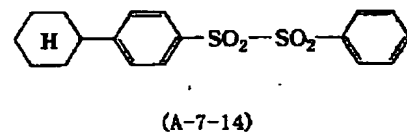
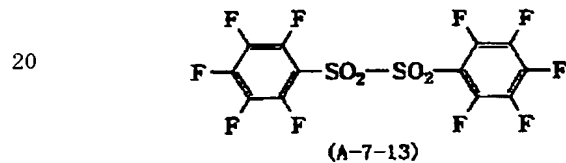
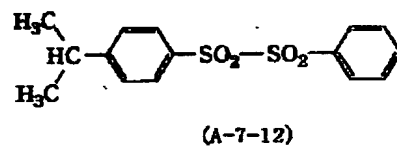
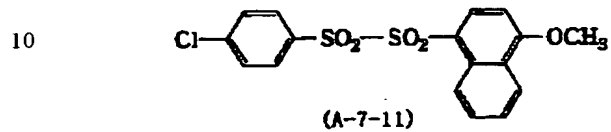
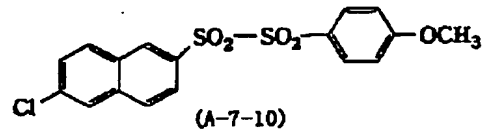
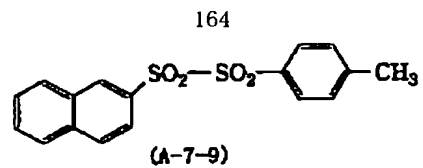
ことができる。一般式(A-7)で表される酸発生剤の
具体例としては以下に示す化合物(A-7-1)~(A-
7-14)が挙げられるが、これらに限定されるもの
ではない。

【0224】

【化118】



【0225】
 【化119】



- 【0226】上記一般式(A-7)で表される酸発生源の合成としては、ジー・シー・デンサー・ジュニア、ら著「ジャーナル オブ オルガニックケミストリー」(G. C. Denner, Jr. 著、「Journal of Organic Chemistry」) 31, 3418~3419 (1966) 記載の方法、テー・ビー・ヒルドイッチ著「ジャーナル オブ ザ ケミカルソサイエティ」(T. P. Hilditch 著「Journal of the Chemical Society」) 93, 1524~1527 (1908) 記載の方法、あるいはオー・ヒンズベルク著「ペリヒテ デア ドイチェン ヘミシエ ゲゼルシャフト」(O. Hinsberg 著、「Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft」) 49, 2593~2594 (1918) 記載の方法等にしたがい合成できる。すなわち、硫酸水溶液中において、硫酸コバルトを用い、一般式(a)で示されるスルフィン酸より合成する方法、キサントゲン酸エチルを用い、一般式(b)で示されるスルホン酸クロリドより合成する方法、あるいは塩基性条件下、一般式(a)で示されるスルフィン酸と一般式(b)で示されるスルホン酸クロリドとを合成する方法等が挙げられる。



(ここで、 Ar_1 、 Ar_2 は一般式(A-7)で定義されたもの同一の意味である。)

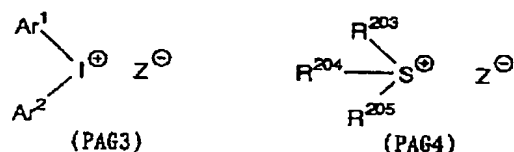
【0227】本発明においては、上記一般式(A-1)～(A-7)で表される酸発生剤のうち、一般式(A-1)～(A-5)で表される酸発生剤が好ましく、より好ましくは一般式(A-1)～(A-4)で表される酸発生剤である。これにより、解像度、感度が一層優れるようになる。本発明において、酸発生剤(好ましくは一般式(A-1)～(A-7)で表される化合物)の組成物中の含量は、全組成物の固形分に対し、0.1～25重量%が好ましく、より好ましくは1～15重量%、更に好ましくは2～10重量%である。

【0228】また、酸発生剤(b)が、活性放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物aであることも好ましい。

【0229】[a]化合物aとしては、例えば、下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【0230】

【化120】



【0231】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0232】 Ar^1 、 Ar^2 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6～14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～8のアルキル基である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～9のアルコキシカルボニル基、炭素数2～9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数5～14のアリール基、炭素数6～15のアリールカルボニル基、カルボキシル基及びハロゲン原子を挙げることができる。

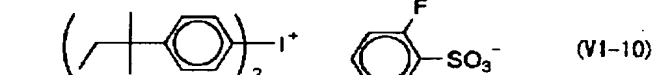
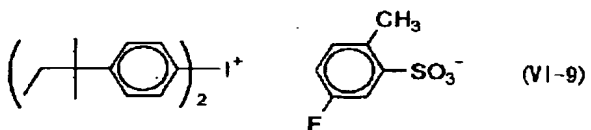
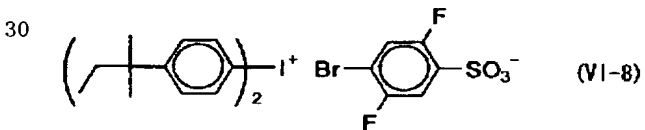
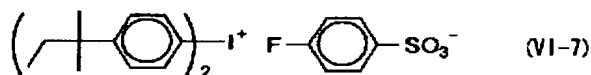
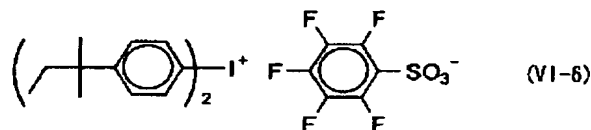
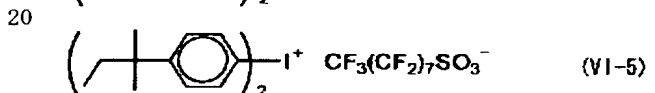
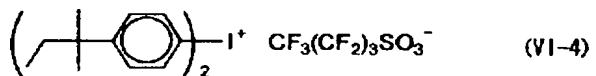
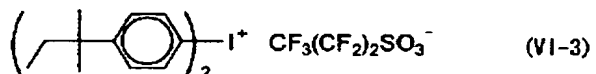
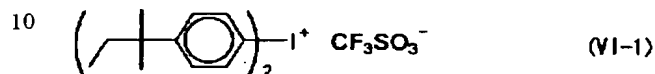
【0233】 Z^- のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1～20の脂肪族炭化水素及び炭素数5～20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1～10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2～

11のフッ素置換していてもよいアルコキシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1～15のアルキル基を挙げることができる。

【0234】以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0235】

【化121】

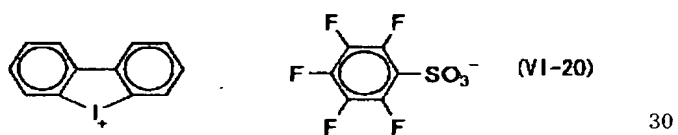
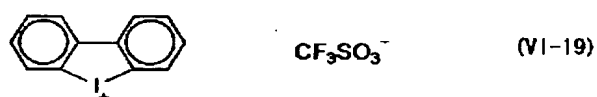
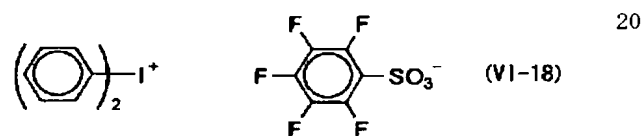
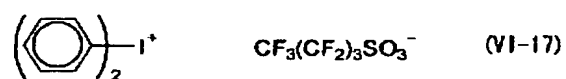
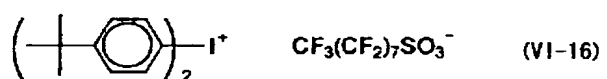
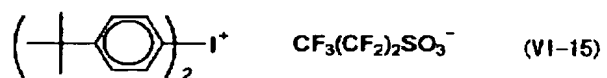
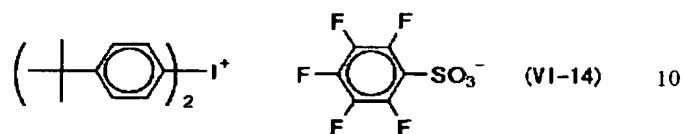
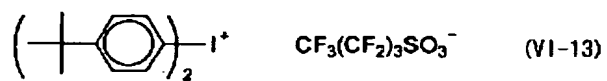
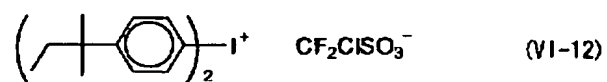
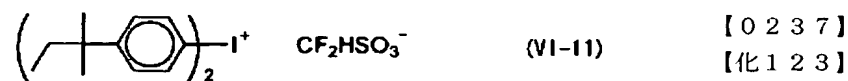


【0236】

【化122】

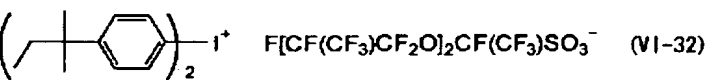
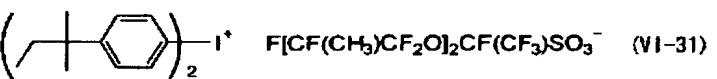
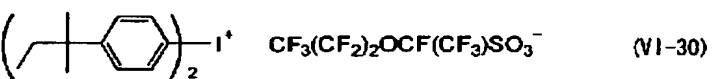
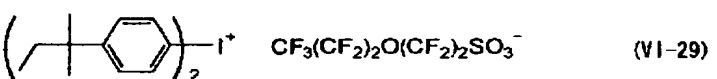
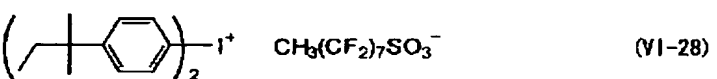
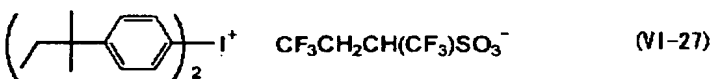
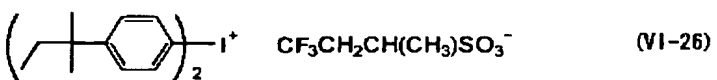
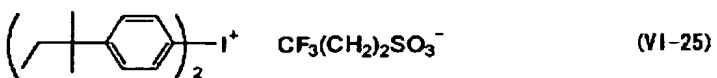
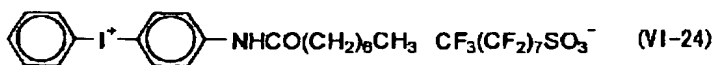
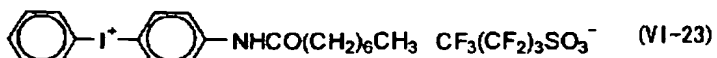
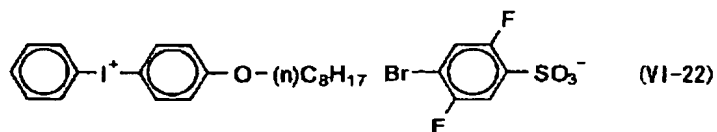
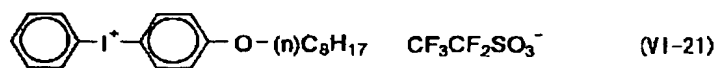
167

168



169

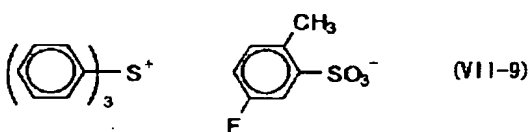
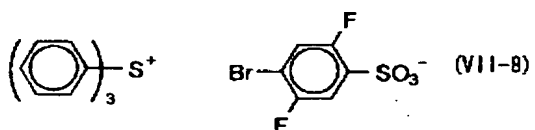
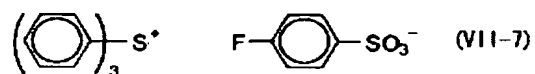
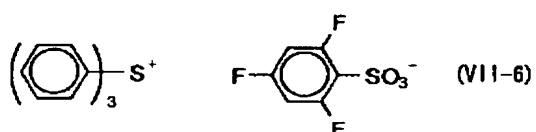
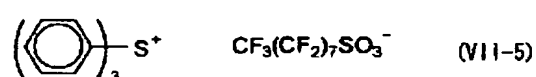
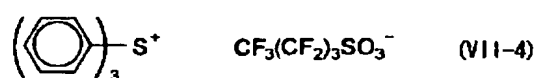
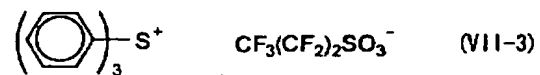
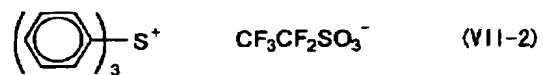
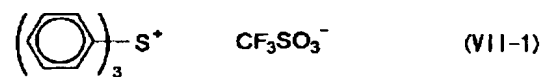
170



【 0 2 3 8 】

【 化 1 2 4 】

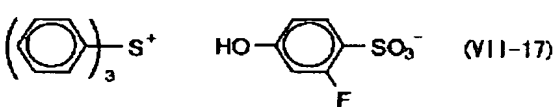
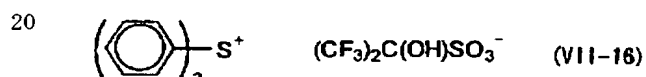
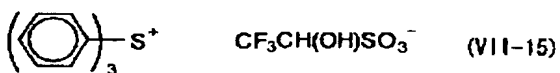
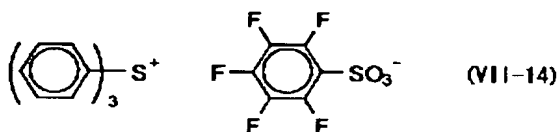
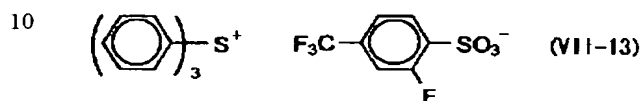
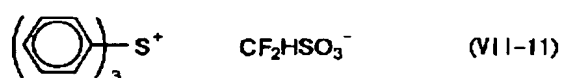
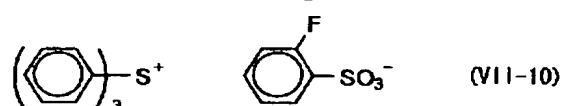
171



【 0 2 3 9 】

【 化 1 2 5 】

172

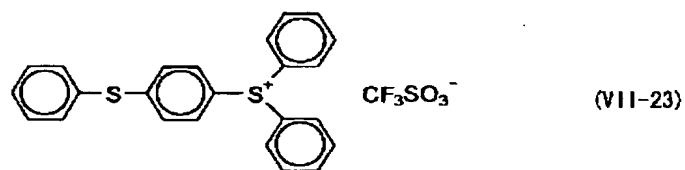
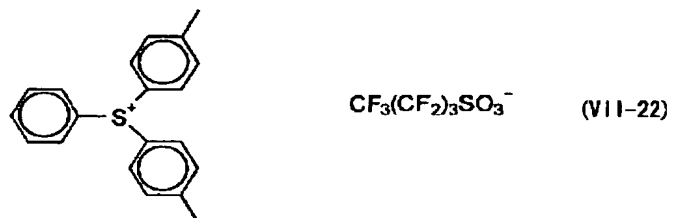
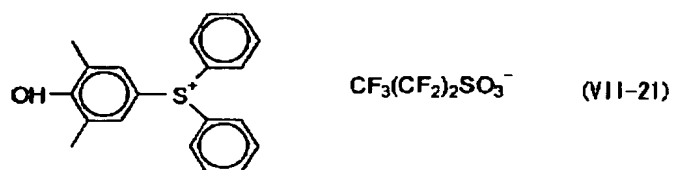
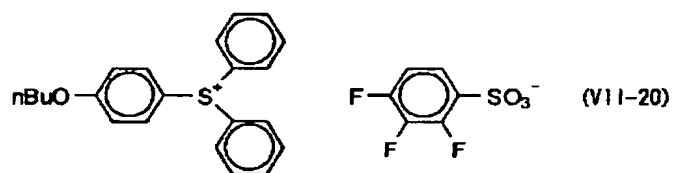
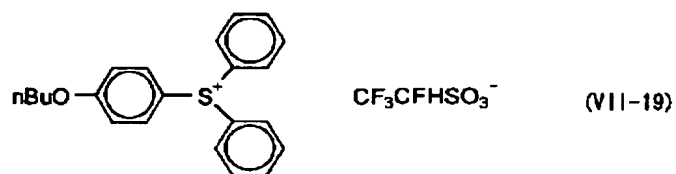


【 0 2 4 0 】

30 【 化 1 2 6 】

173

174

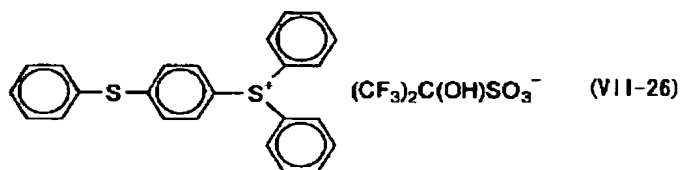
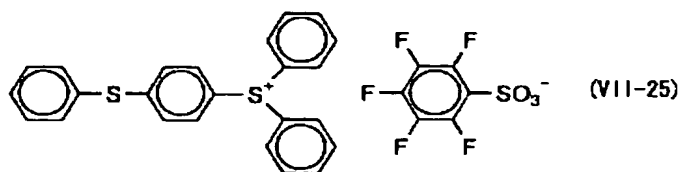
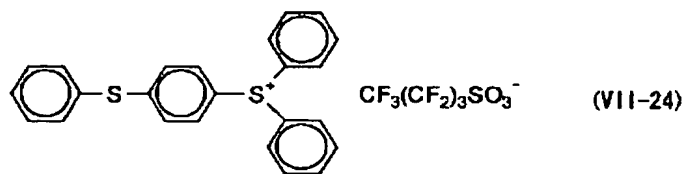


【0241】

30 【化127】

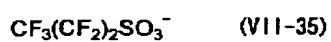
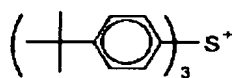
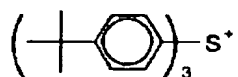
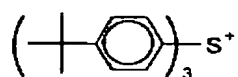
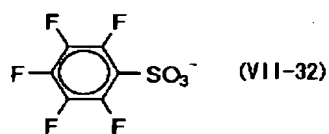
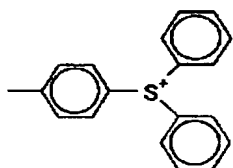
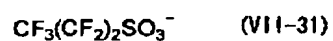
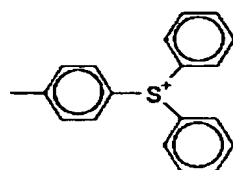
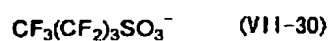
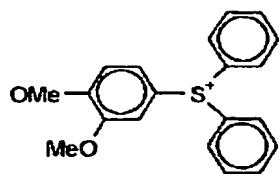
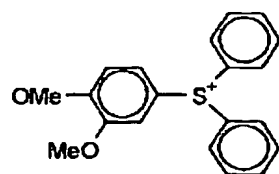
175

176



【0242】

【化128】

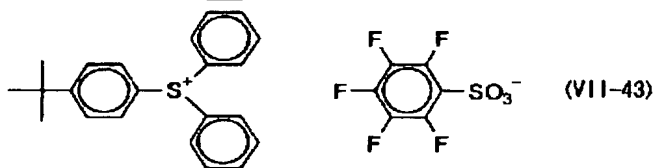
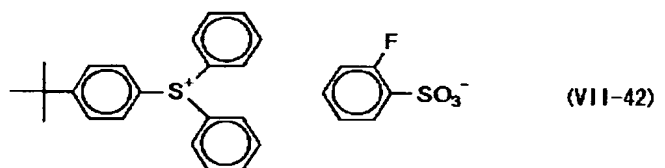
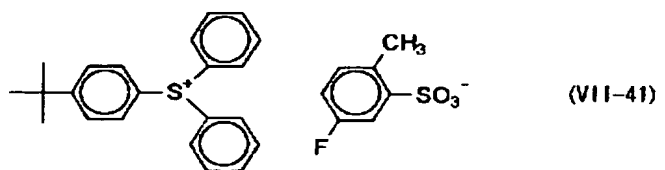
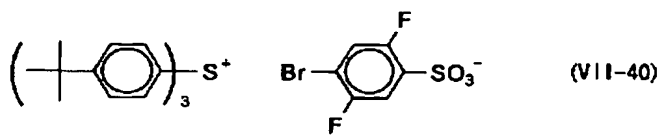
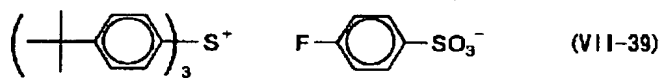
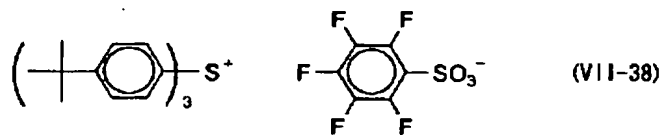
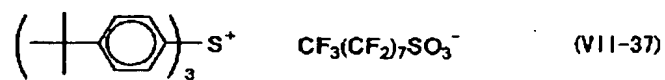
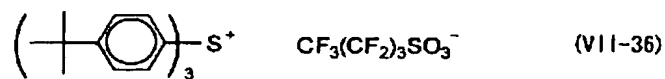


【 0 2 4 3 】

【 化 1 2 9 】

179

180

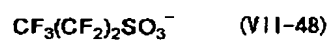
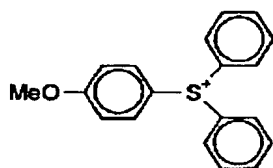
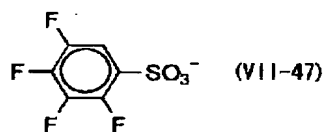
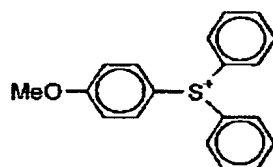
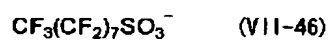
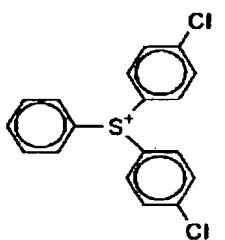
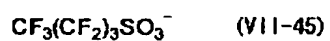
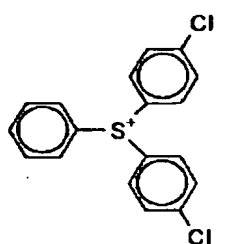
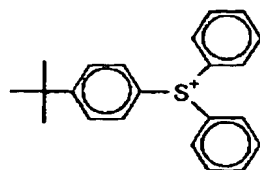


【0 2 4 4】

【化 1 3 0】

181

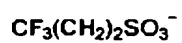
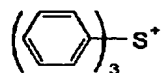
182



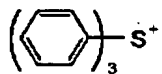
【0245】

【化131】

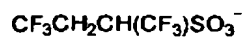
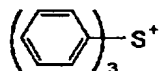
183



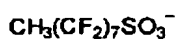
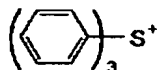
(VII-49)



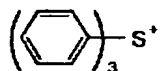
(VII-50)



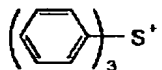
(VII-51)



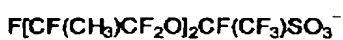
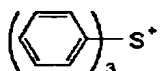
(VII-52)



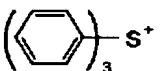
(VII-53)



(VII-54)



(VII-55)



(VII-56)

184

【0246】化合物aを使用する場合、活性放射線の照射により、フッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物、又は、活性放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物の少なくともいずれかを併用することが好ましい。

【0247】〔b〕化合物aと併用することが好ましい活性放射線の照射によりフッ素原子を含有しないスルホン酸を発生する化合物（化合物b）としては、例えば、

先の一般式（PAG3）及び（PAG4）において、Z⁻がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

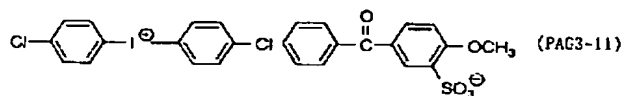
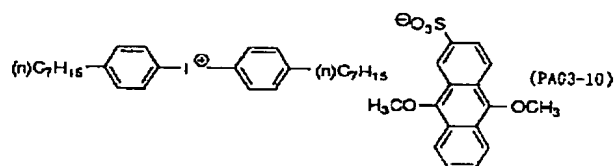
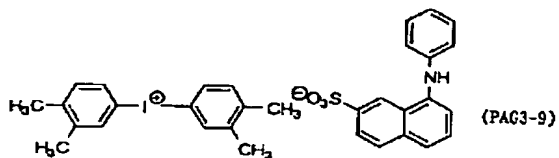
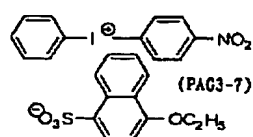
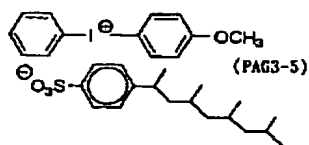
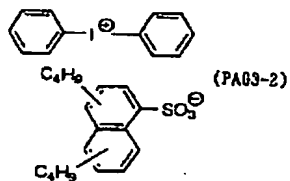
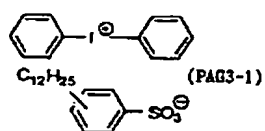
【0248】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0249】

【化132】

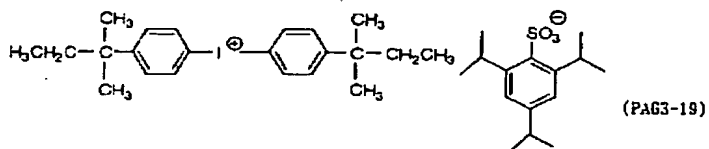
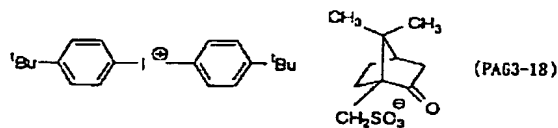
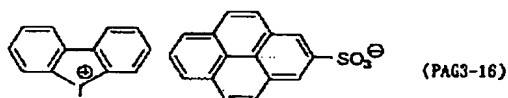
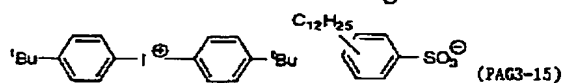
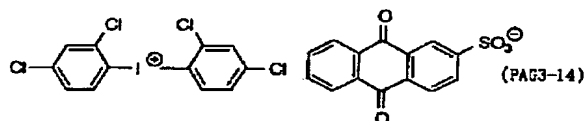
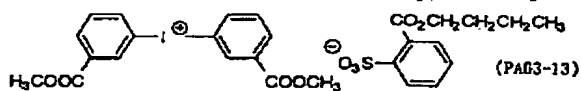
30

185



【0250】

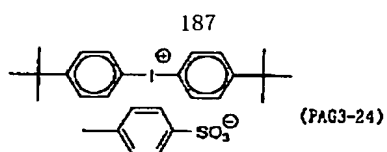
* * 【化133】



186

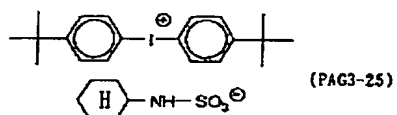
【0251】

【化134】



*【0253】

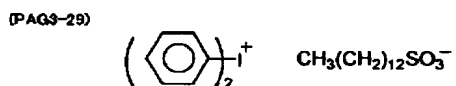
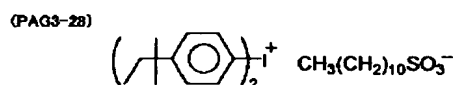
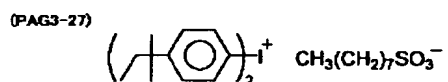
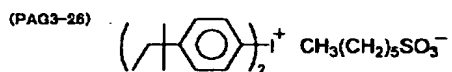
【化136】



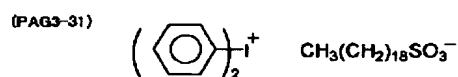
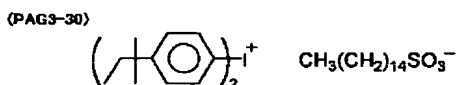
【0252】

【化135】

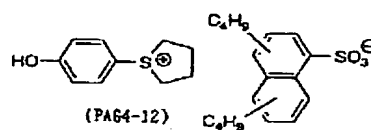
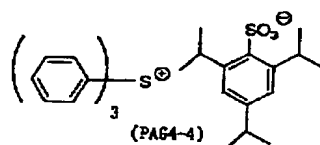
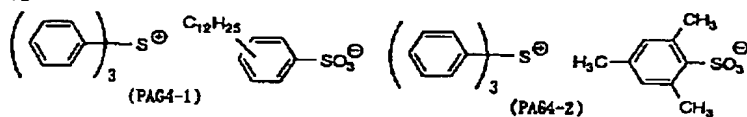
10



20



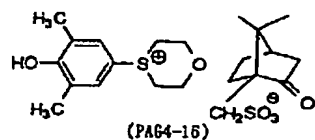
*



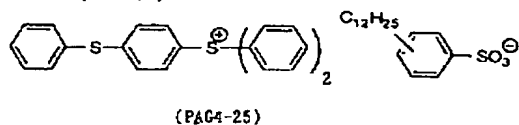
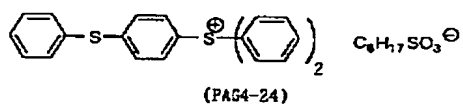
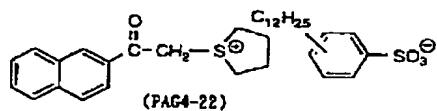
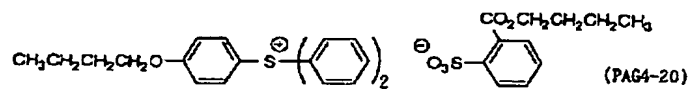
【0254】

【化137】

189

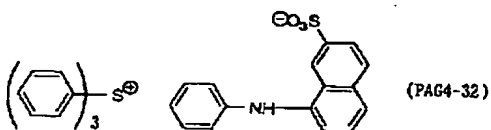
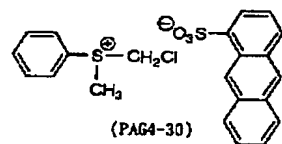
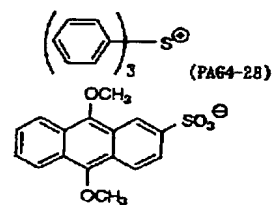
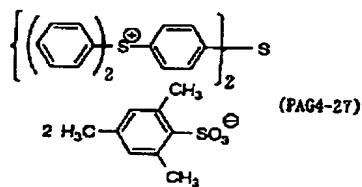


190



【0255】

【化138】



20

【0256】

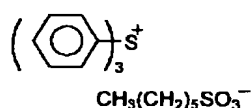
【化139】

30

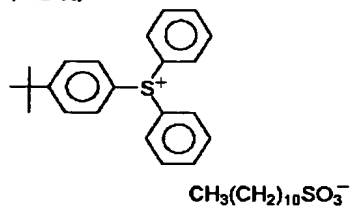
40

191

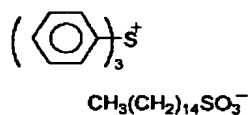
(PAG-33)



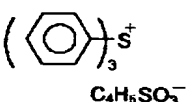
(PAG-35)



(PAG-37)

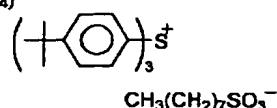


(PAG-39)

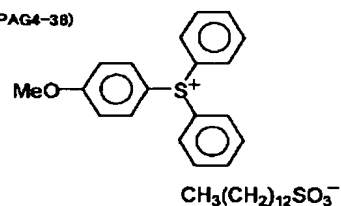


192

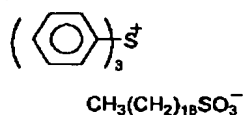
(PAG-34)



(PAG-38)



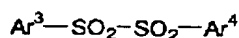
(PAG-38)



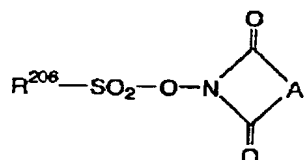
【0257】また、下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【0258】

【化140】

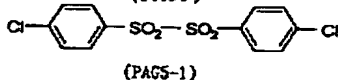


(PAG5)

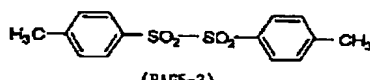


(PAG6)

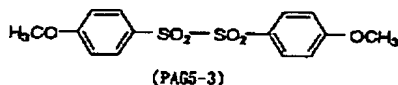
*



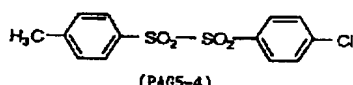
(PAG5-1)



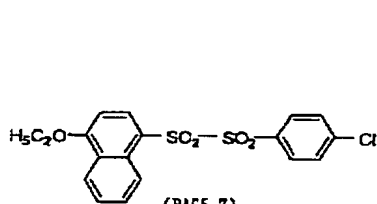
(PAG5-2)



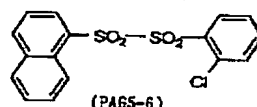
(PAG5-3)



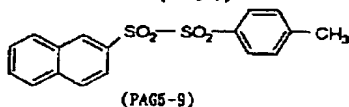
(PAG5-4)



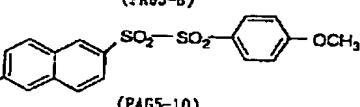
(PAG5-7)



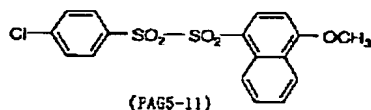
(PAG5-6)



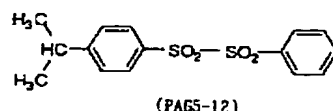
(PAG5-9)



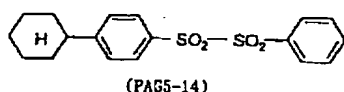
(PAG5-10)



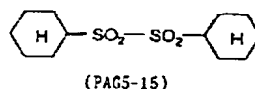
(PAG5-11)



(PAG5-12)



(PAG5-14)



(PAG5-15)

*【0259】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

20

【0260】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

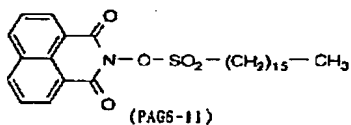
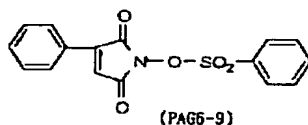
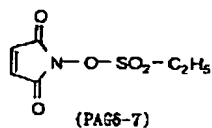
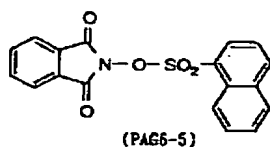
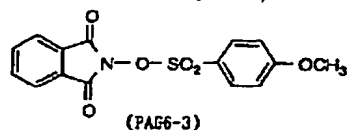
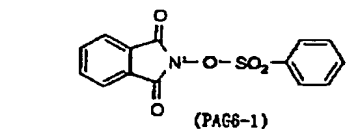
【0261】

【化141】

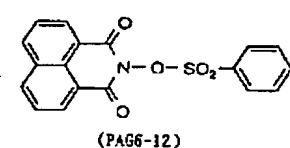
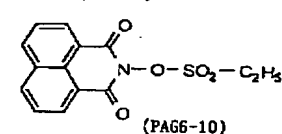
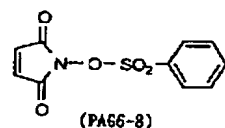
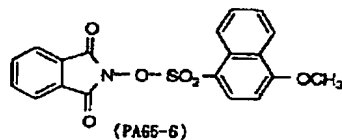
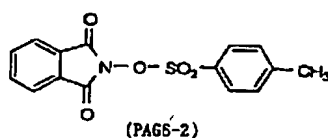
【0262】

50 【化142】

193

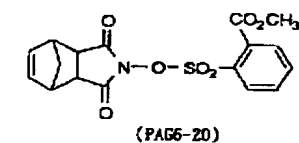
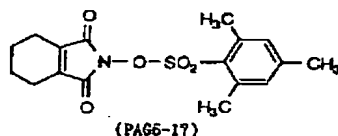


194



【0263】

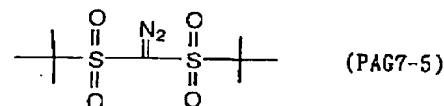
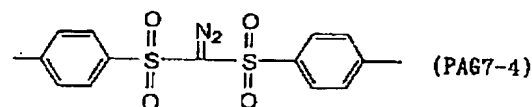
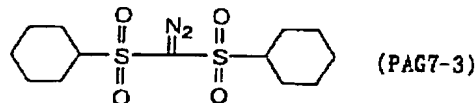
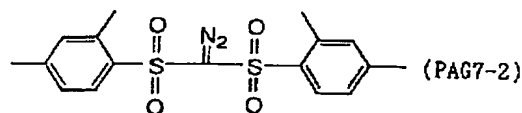
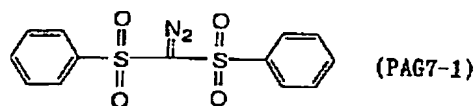
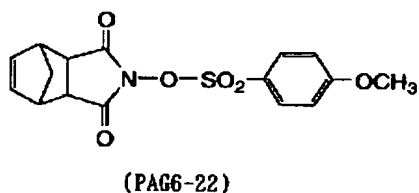
* * 【化143】



【0264】

30 【化146】

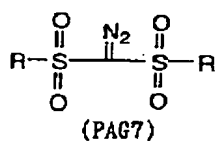
【化144】



【0265】また、下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【0266】

【化145】



【0267】式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0268】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0269】

【0270】上記〔a〕及び〔b〕で説明した化合物

50 は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得

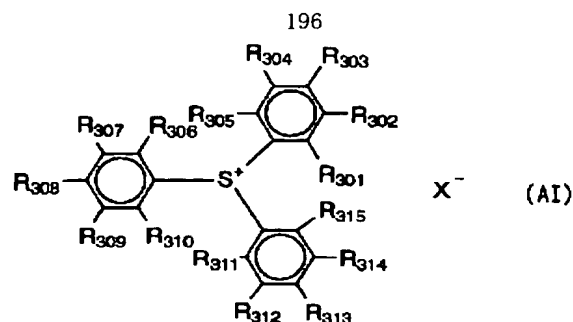
られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。また、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0271】化合物aと併用することが好ましい活性放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物として、フッ素非含有カルボン酸を発生する化合物c及びフッ素含有カルボン酸を発生する化合物dを挙げることができる。

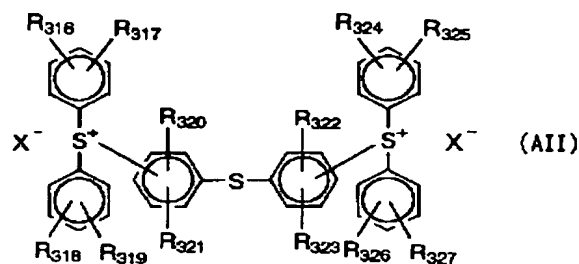
【0272】〔c〕化合物aと併用することが好ましい活性放射線の照射によりフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物cとしては、例えば、下記一般式(AI)～(AV)で示される化合物を挙げることができる。

【0273】

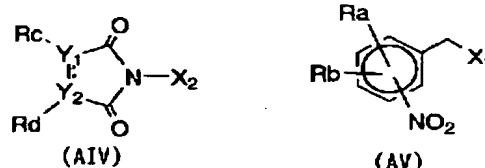
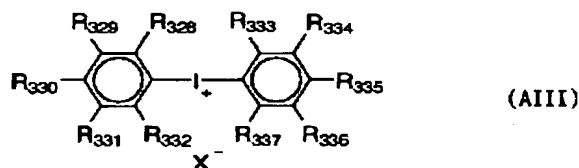
【化147】



10



20



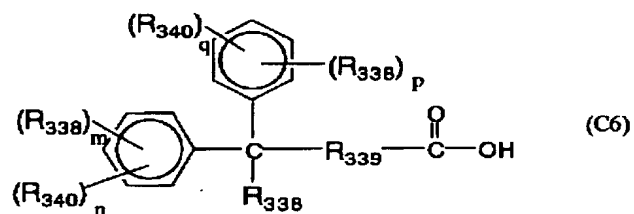
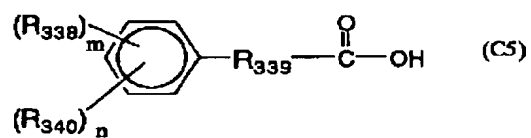
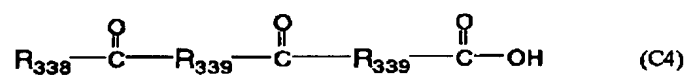
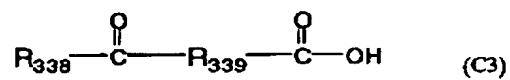
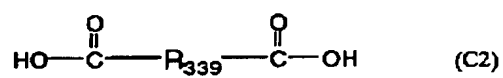
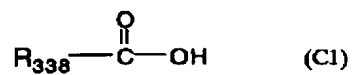
(AV)

【0274】上記式において、R₃₀₁～R₃₃₇は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R_o基を表す。R_oは直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。R_a、R_bは、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。R_c、R_dは、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。R_cとR_dとが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）を形成してもよい。Y₁、Y₂は、炭素原子を表し、Y₁-Y₂結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記X⁻は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。X₁、X₂は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシル基部分でエステル基となったものを表す。

【0275】

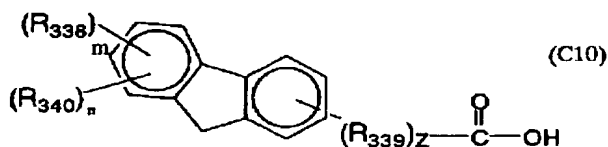
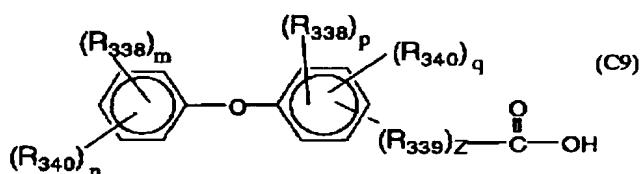
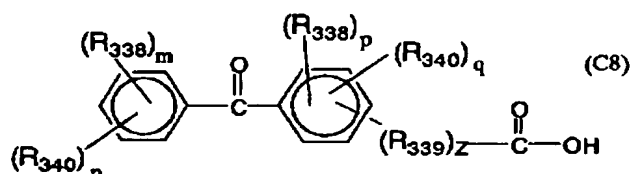
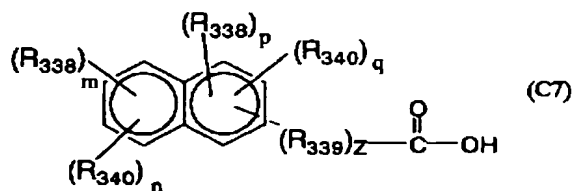
【化148】

40



【 0 2 7 6 】

【 化 1 4 9 】



【0277】上記式中、 R_{338} は、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、あるいは炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0278】 R_{339} は、単結合あるいは、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2～20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R_{338} 、 R_{339} は相互に同一でも異なってもよい。

【0279】 R_{340} は水酸基またはハロゲン原子を示

し、複数存在する R_{340} は相互に同一でも異なってもよい。 m 、 n 、 p および q は各々独立に、0～3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 z は0または1である。

【0280】前記一般式(AI)～(AV)における、 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_o における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_o 、 R_c 、 R_d のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ

基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0281】RcとRdとが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0282】本発明で使用される一般式(AI)～(AIII)で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオンX⁻として、上記式(C1)～(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシ基(—COOH)がアニオン(—COO⁻)となったものを含む。本発明で使用される一般式(AIV)～(AV)で表される化合物は、置換基X₁、X₂として、上記式(C1)～(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシ基(—COOH)がエステル基(—COO—)となった置換基を含む。

【0283】R₃₃₈における、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキシエチル、アダマンチル等が挙げられる。炭素数1～2*

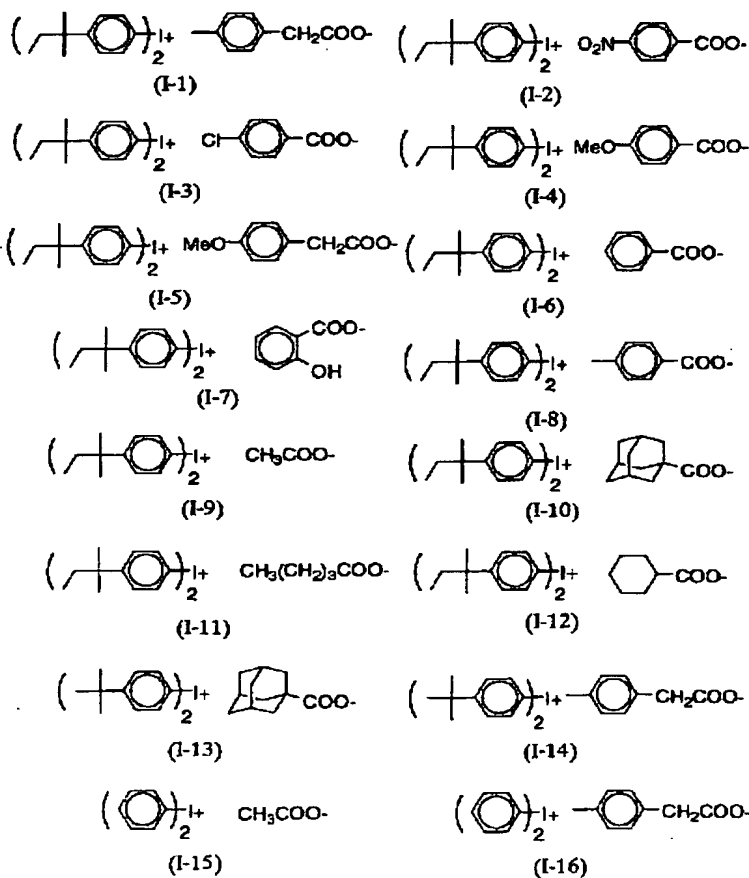
*0の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロペニル、イソプロペニル、シクロヘキセン等が挙げられる。炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロペニレン等が挙げられる。炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0284】R₃₃₉における、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【0285】具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

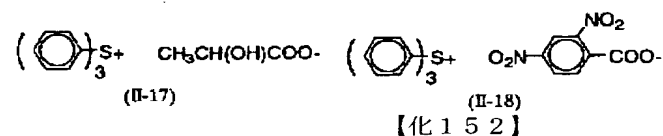
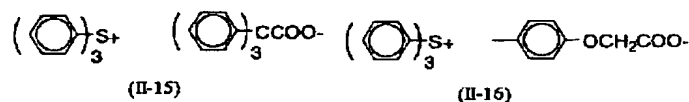
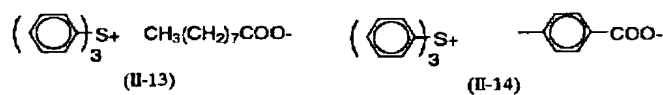
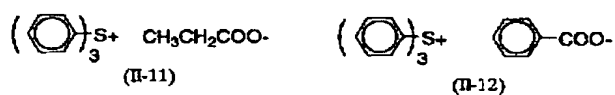
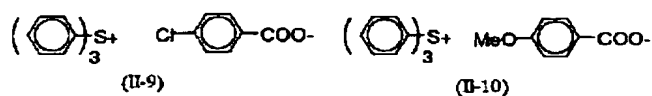
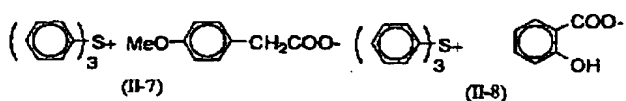
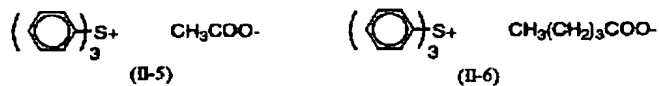
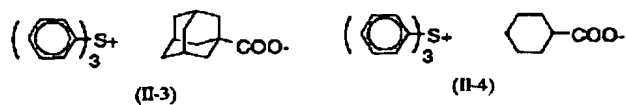
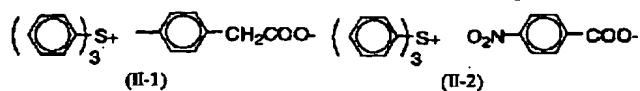
【0286】

【化150】



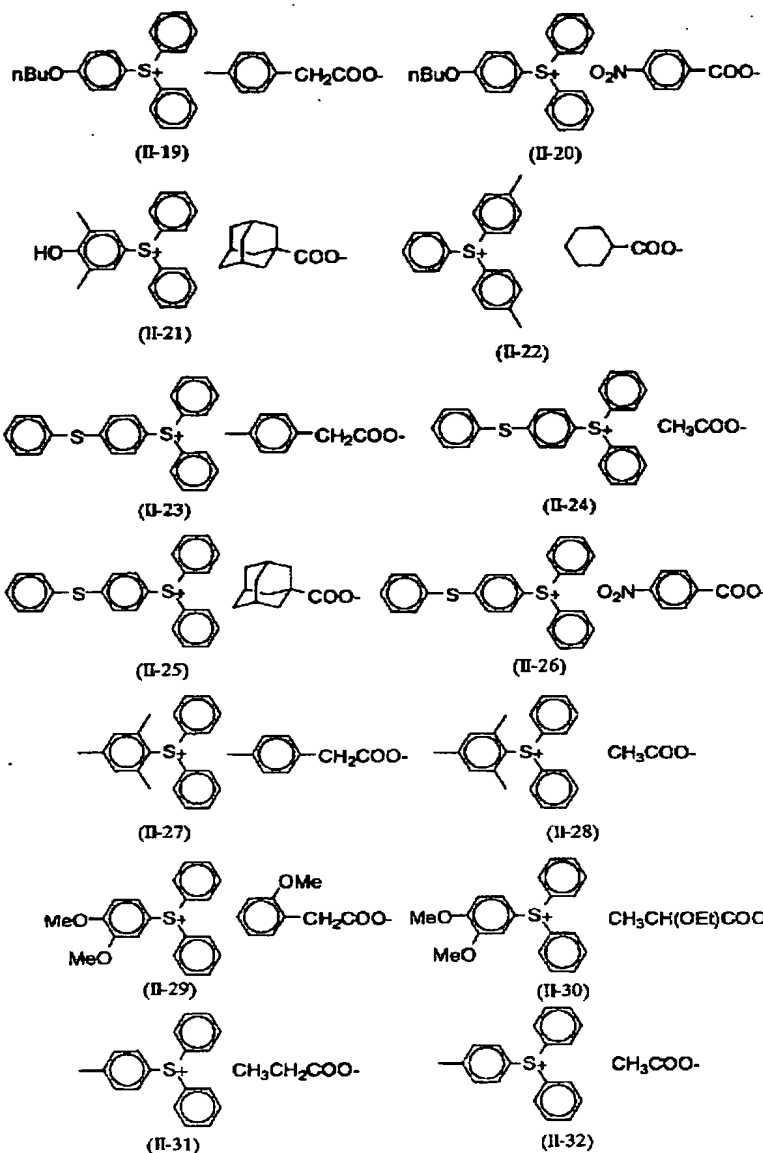
【 0 2 8 7 】

* * 【化 1 5 1】



【化 1 5 2】

【 0 2 8 8 】

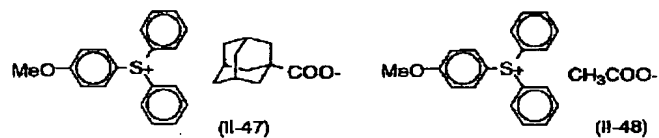
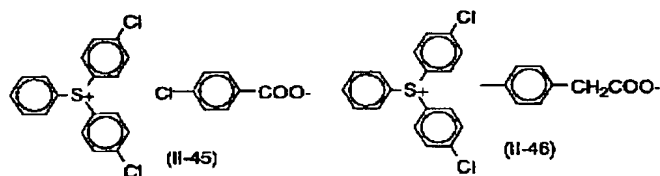
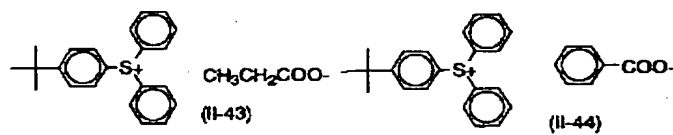
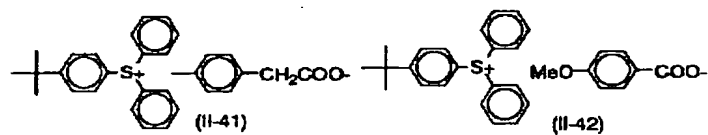
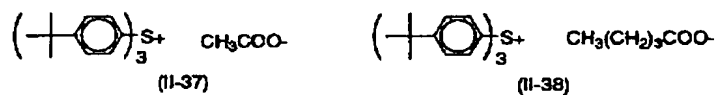
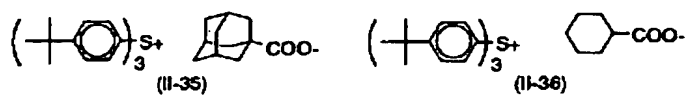
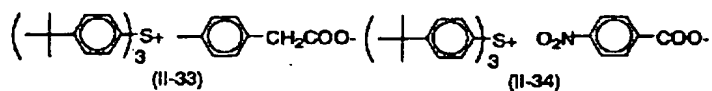


【 0 2 8 9 】

【 化 1 5 3 】

207

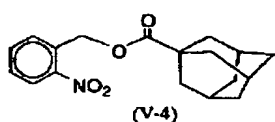
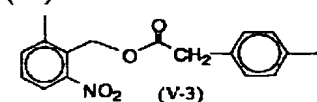
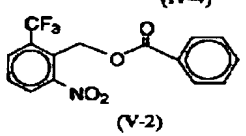
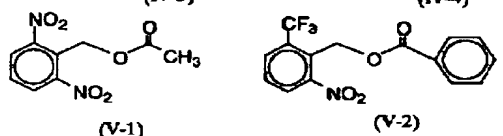
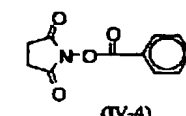
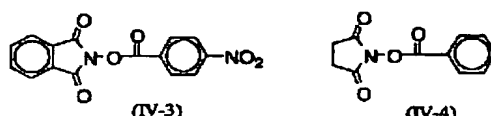
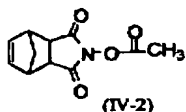
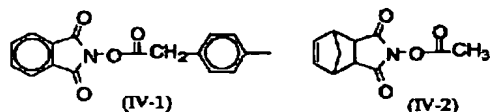
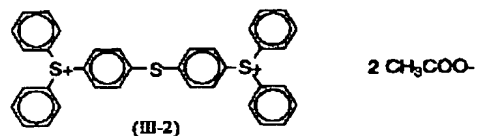
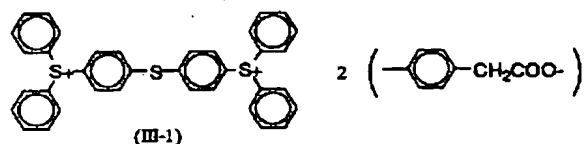
208



【0290】

【化154】

209



【0291】上記光酸発生剤、すなわち一般式 (A I)、一般式 (AII)、一般式 (AIII) で表される化合物は、米国特許第3, 734, 928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10, 1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式 (AIV)、一般式 (AV) で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下反応させることにより得られる。

【0292】[d] 次に、化合物aと併用することが好ましい活性放射線の照射によりフッ素含有カルボン酸を発生する化合物dについて説明する。

【0293】フッ素含有カルボン酸としては、例えば、フッ素置換された脂肪族カルボン酸及び芳香族カルボン酸を挙げることができる。フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪

210

族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記の一般式で表されるものを挙げるができる。

$L-(CH_2)_p(CF_2)_q(CH_2)_r-COOH$

一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、

10 各々独立に0~15の整数、qは1~15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1~5）、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1~5）、または、水酸基で置換されていてもよい。上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2~20、より好ましくは4~20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4~18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

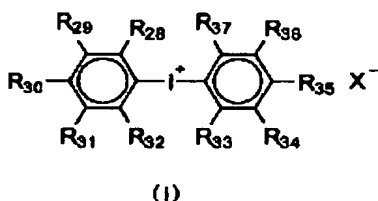
【0294】また、上記フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7~20、より好ましくは7~15であり、更に好ましくは7~11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【0295】これらフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸は、カルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。

【0296】好ましくは、上記のようなフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物あるいはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。より

211

好ましくは下記一般式 (I) ~ (III) で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物に活性放射線を照射することにより、一般式 (I) ~ (III) の X⁻ に相当する少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された飽和脂*

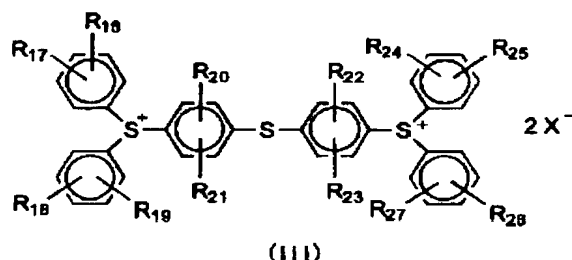
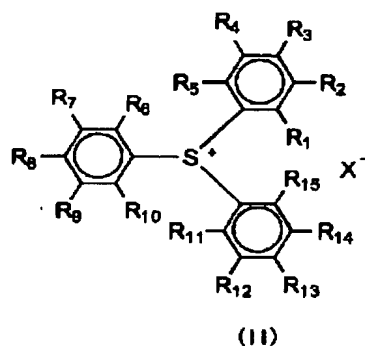


212

* 脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸を発生し、光酸発生剤として機能する。

【0297】

【化155】



【0298】(上記式中、R₁ ~ R₃₇は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または-S-R₃₈基を表す。ここでR₃₈は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。X⁻は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンである。) X⁻は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸あるいはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0299】一般式 (I) ~ (III) における、R₁ ~ R₃₈の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1 ~ 4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3 ~ 8個のものが挙げられる。R₁ ~ R₃₇のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1 ~ 4個のものが挙げられる。R₁ ~ R₃₇のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R₃₈のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6 ~ 14個のものが挙げられる。アリール基は置換

基を有してもよい。これらの置換基として好ましくは、炭素数1 ~ 4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6 ~ 10個のアリール基、炭素数2 ~ 6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

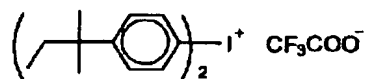
30 【0300】本発明で使用される一般式 (I) ~ (II) で表されるヨードニウム化合物あるいはスルホニウム化合物は、その対アニオンX⁻として、少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸(-COOH)の水素原子が離脱したアニオン(-COO⁻)である。

【0301】以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。一般式 (I) で表される光酸発生剤の具体例 (I-1 f) ~ (I-36 f) :

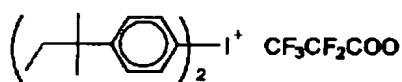
40 【0302】

【化156】

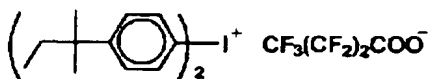
213



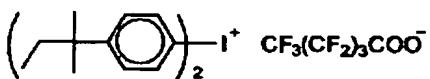
(1-1f)



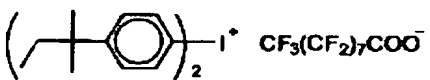
(1-2f)



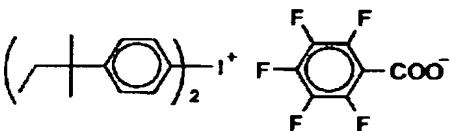
(1-3f)



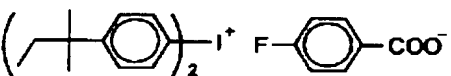
(1-4f)



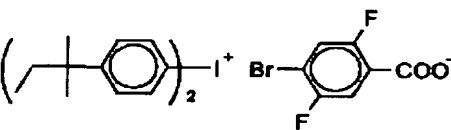
(1-5f)



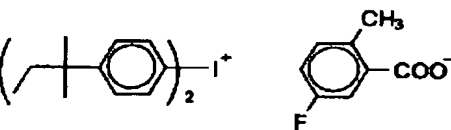
(1-6f)



(1-7f)



(1-8f)

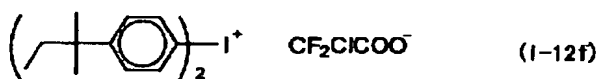
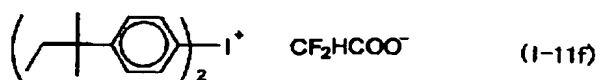
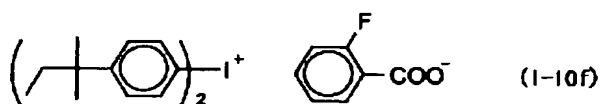


(1-9f)

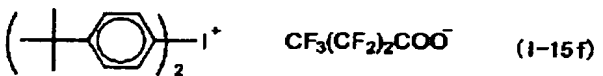
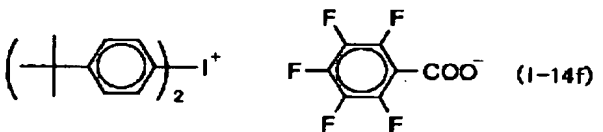
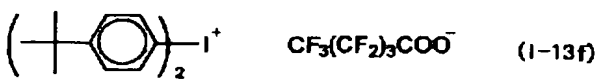
【0303】

【化157】

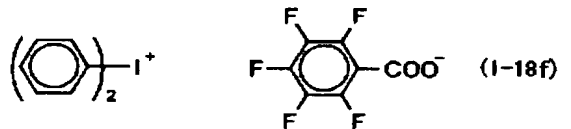
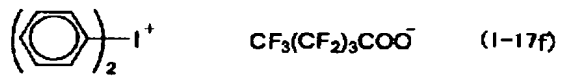
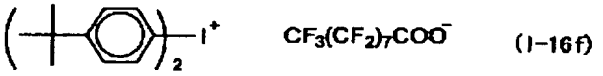
214



10



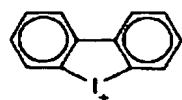
20



30 【0304】

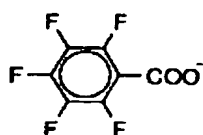
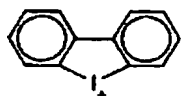
【化158】

215

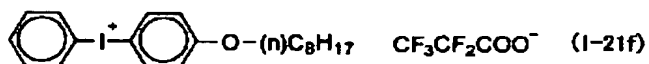
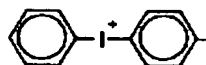


(I-19f)

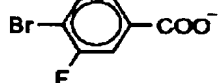
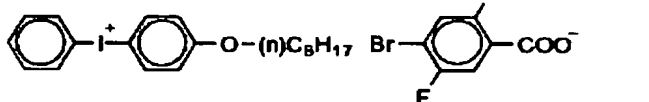
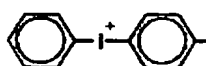
216



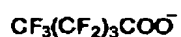
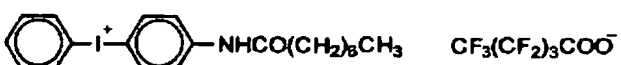
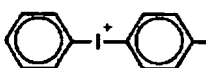
(I-20f)



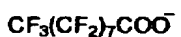
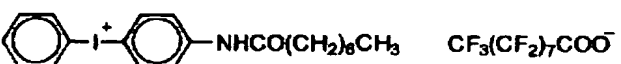
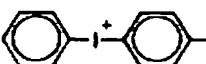
(I-21f)



(I-22f)



(I-23f)

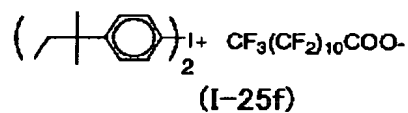


(I-24f)

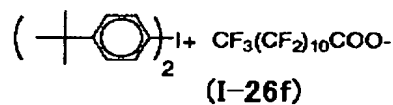
【0305】

【化159】

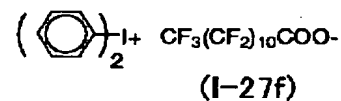
20



(I-25f)

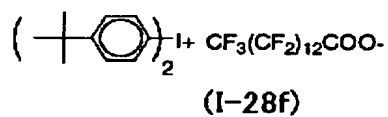


(I-26f)

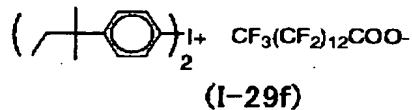


(I-27f)

30

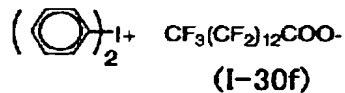


(I-28f)

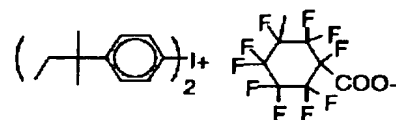


(I-29f)

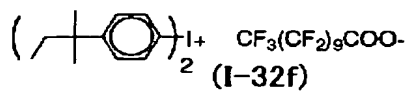
40



(I-30f)



(I-31f)



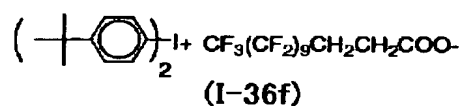
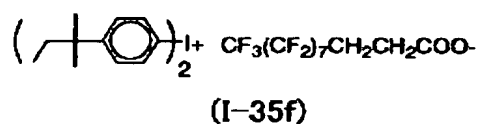
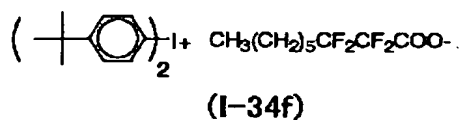
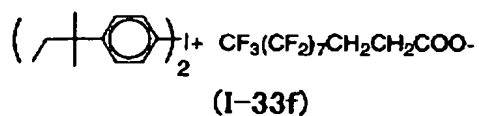
(I-32f)

50

217

【0306】

【化160】

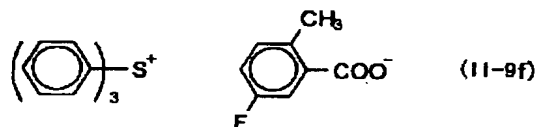
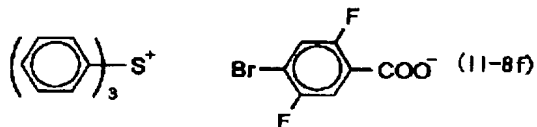
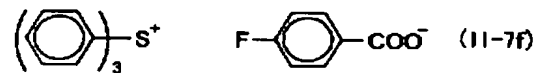
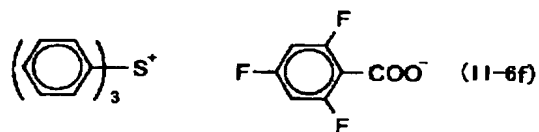
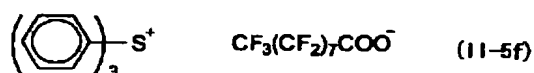
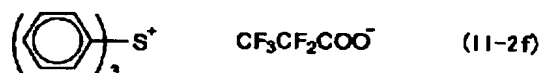
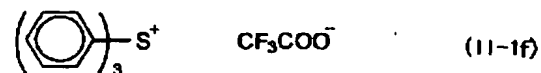


【0307】一般式(II)で表される光酸発生剤の具体
例(II-1f)～(II-67f):

【0308】

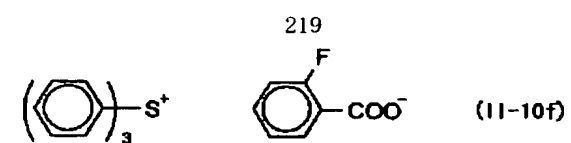
【化161】

218



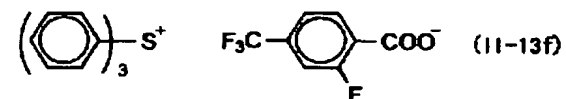
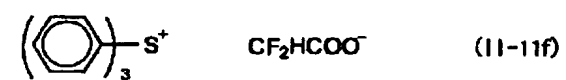
【0309】

30 【化162】

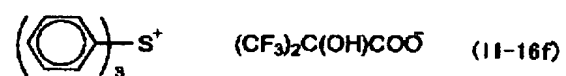
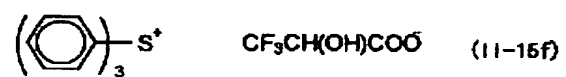
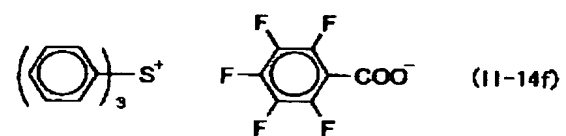


【0 3 1 0】

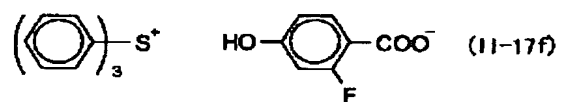
【化 1 6 3】



10

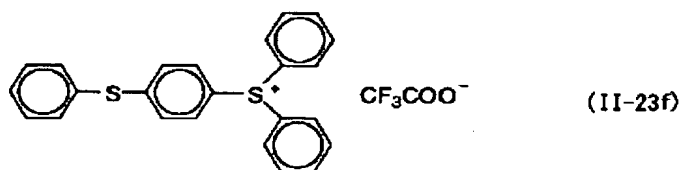
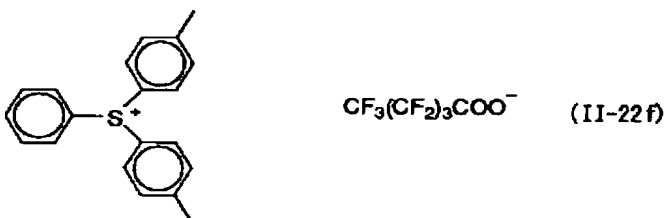
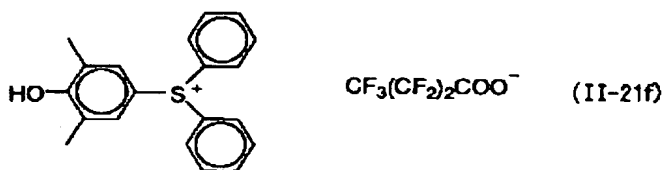
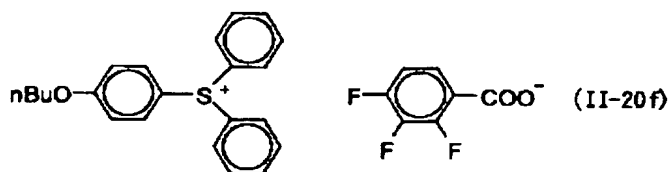
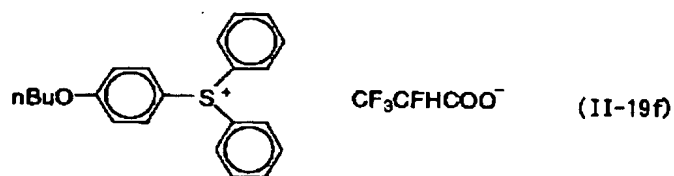


20



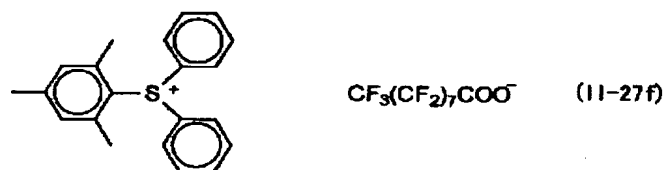
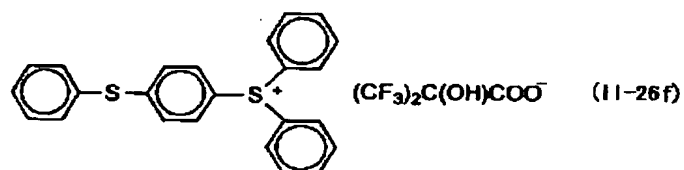
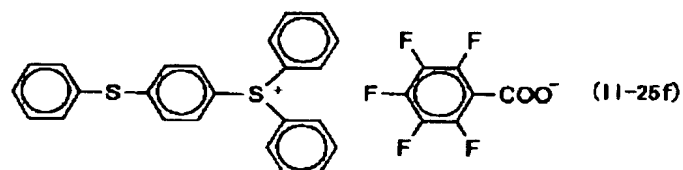
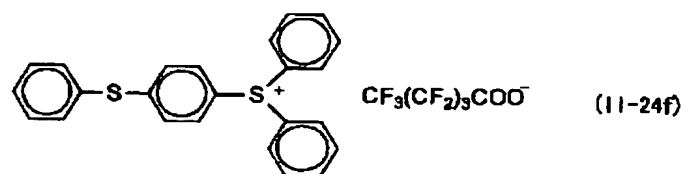
221

222



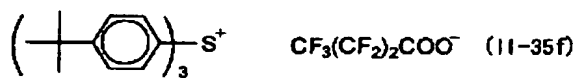
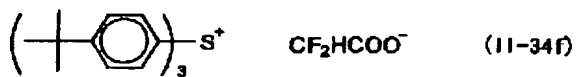
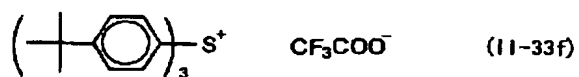
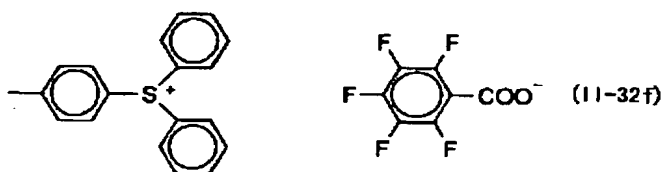
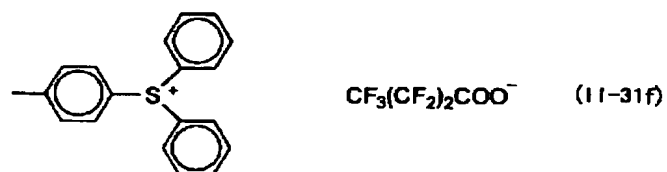
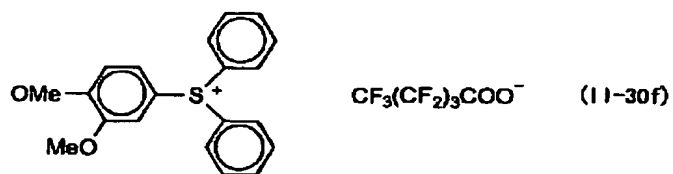
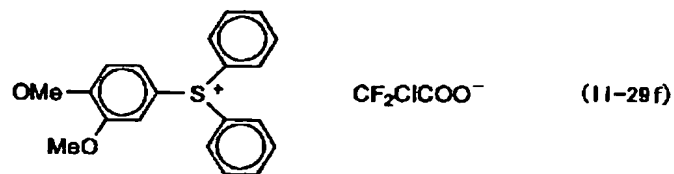
【0311】

30 【化164】



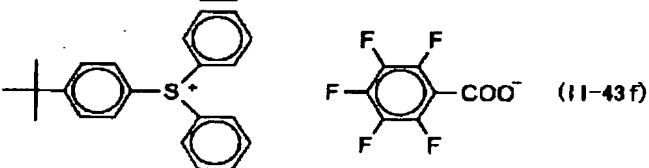
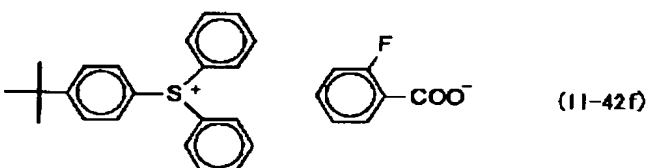
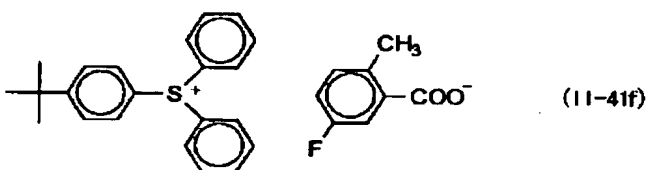
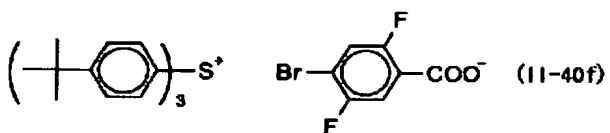
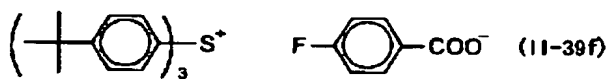
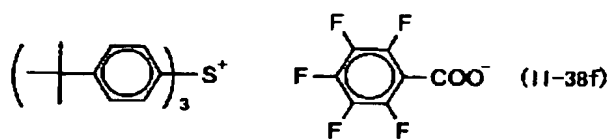
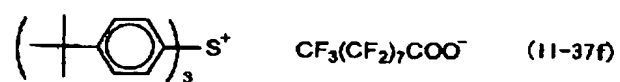
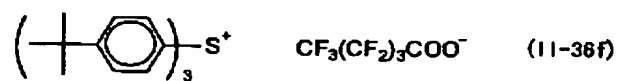
【0 3 1 2】

【化 1 6 5】



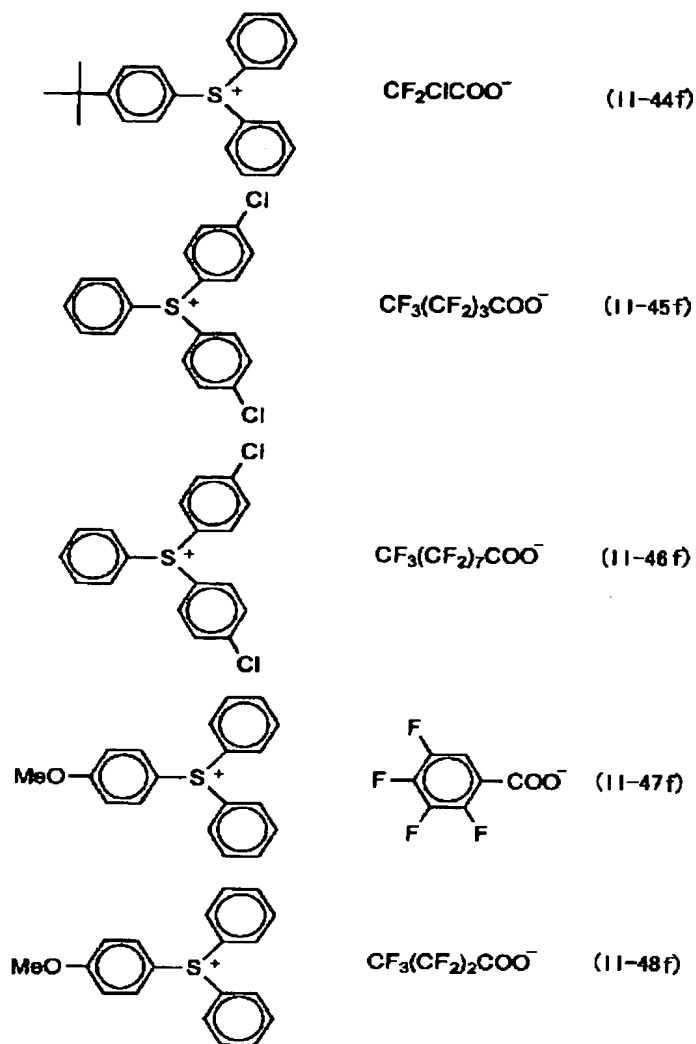
【0313】

【化166】



【0314】

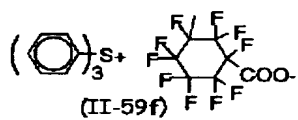
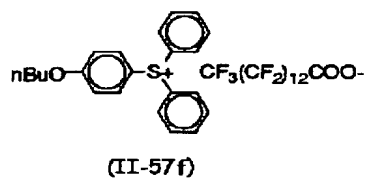
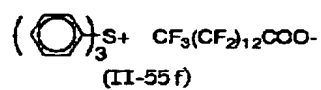
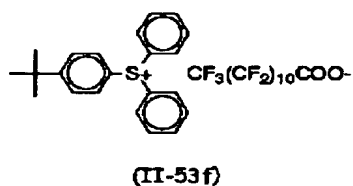
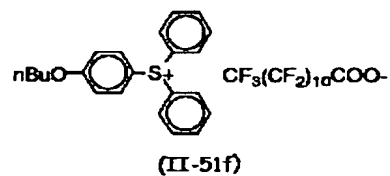
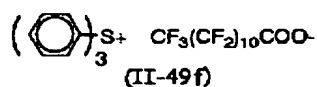
【化167】



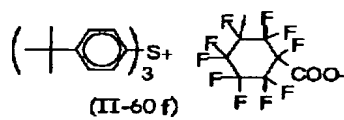
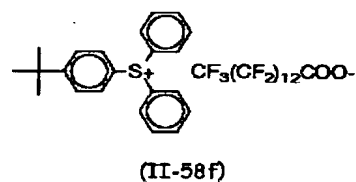
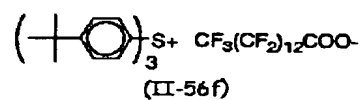
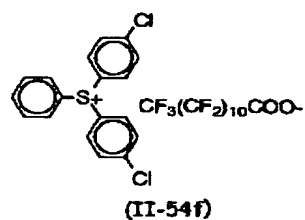
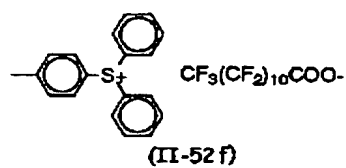
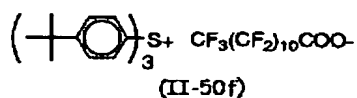
【0315】

【化168】

231



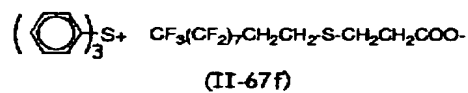
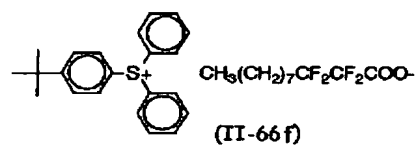
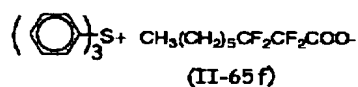
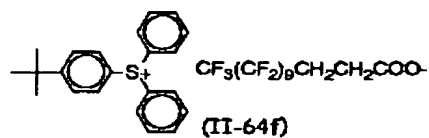
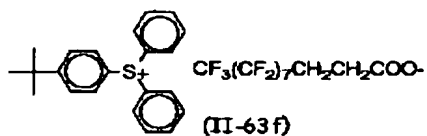
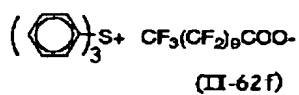
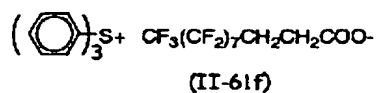
232



【0316】

【化169】

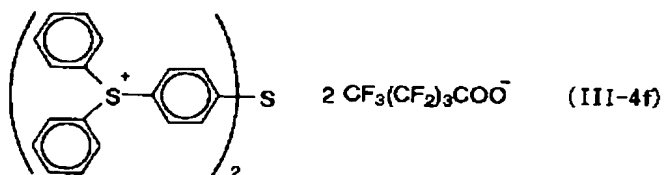
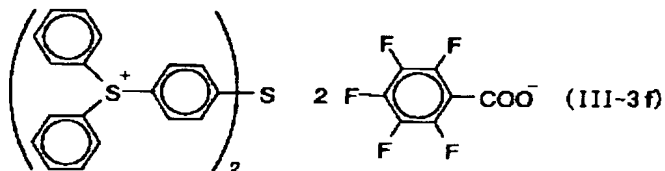
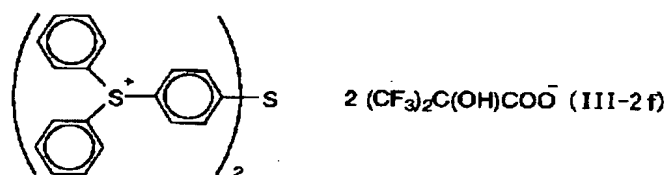
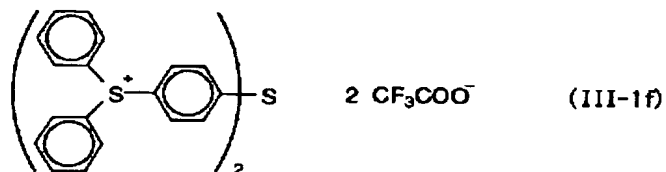
233



10

20

*



234

* 【0317】一般式 (III) で表される光酸発生剤の具体例 (III-1f) ~ (III-4f) :

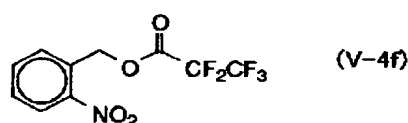
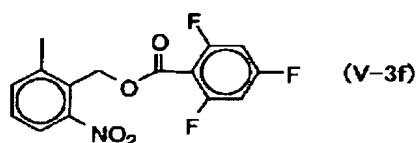
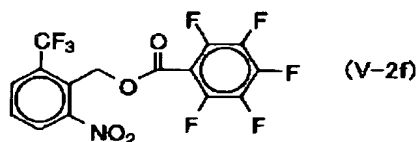
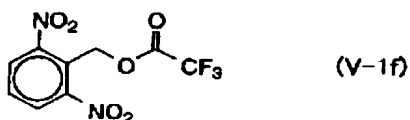
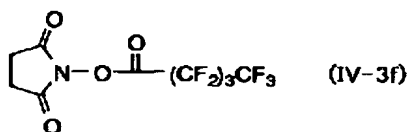
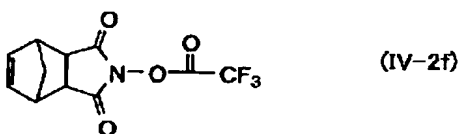
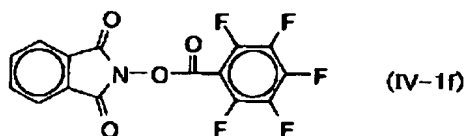
【0318】

【化170】

【0319】その他の光酸発生剤の具体例 (IV-1f) ~ (V-4f) :

【0320】

【化171】



【0321】上記一般式 (I) で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。一般式 (II)、一般式 (III) で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化ニリンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あ

るいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0322】アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法 (テロマー法ともいわれる) もしくはオリゴメリゼーション法 (オリゴマー法ともいわれる) により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、
10 「フッ素化合物の合成と機能」 (監修: 石川延男、発行: 株式会社シーエムシー、1987) の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」 (Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995) の747-752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である (Scheme-1に例を示した)。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

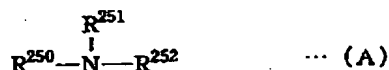
【0323】化合物aと化合物b~dの総量の重量比は、通常1/1~50/1、好ましくは1/1~10/1、特に好ましくは2/1~5/1である。化合物aと化合物b~dの合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5~20重量%、好ましくは0.75~15重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲である。化合物aと化合物b~dは、各々複数種含有してもよい。

【0324】<トリフェニルスルホニウムノナフロロブタンスルホネート (VII-4) の合成>トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロロブタンスルホン酸14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が18g得られた。

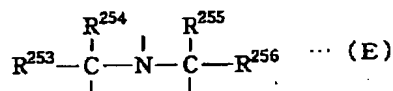
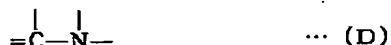
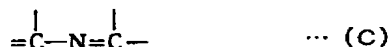
【0325】<トリフェニルスルホニウム 4-ドデシルベンゼンスルホネート (PAG 4-1) の合成>トリフェニルスルホニウムヨージド10gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀4.44gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を除いた後、この溶液に4-ドデシルベンゼンスルホン酸4.67gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカント

で除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が6g得られた。

【0326】<トリフェニルスルホニウムノナフロペンタノエート(II-4f)の合成>トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加えて室温で4時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を除いた後、この溶液にノナフロペンタノイックアシッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥すると目的物が1*



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

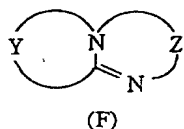


(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

【0329】更に好ましい化合物は、窒素含有環状化合物(環状アミン化合物ともいう)あるいは一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物である。環状アミン化合物としては、多環構造であることがより好ましい。環状アミン化合物の好ましい具体例としては、下記一般式(F)で表される化合物が挙げられる。

【0330】

【化173】



*8g得られた。

【0327】本発明の組成物には、有機塩基性化合物を用いることができる。これにより、保存時の安定性が更に向上し、かつPEDによる線巾変化が更に少なくなるため好ましい。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0328】

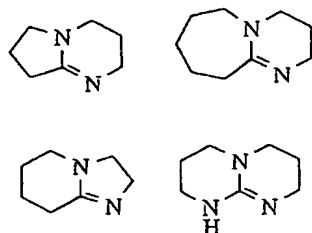
【化172】

【0331】式(F)中、Y、Zは、各々独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよく、置換してもよい直鎖、分岐、環状アルキレン基を表す。ここで、ヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、酸素原子が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数2～10個が好ましく、より好ましくは2～5個のものである。アルキレン基の置換基としては、炭素数1～6個のアルキル基、アリール基、アルケニル基の他、ハロゲン原子、ハロゲン置換アルキル基が挙げられる。更に、一般式(F)で示される化合物の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

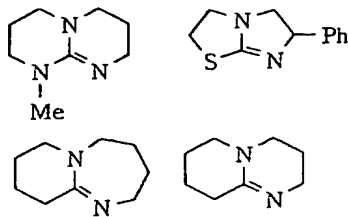
【0332】

【化174】

239



240



【0333】上記の中でも、1、8-ジアザビシクロ
〔5.4.0〕ウンデカ-7-エン、1、5-ジアザビ
シクロ〔4.3.0〕ノナ-5-エンが特に好ましい。

【0334】一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を
2個以上有する含窒素塩基性化合物としては、特に好ま
しくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含
む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基
を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換
もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のア
ミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピ
リジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換
もしくは未置換のインダーゾール、置換もしくは未置換の
ピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もし
くは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、
置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未
置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジ
ン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換も
しくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げら
れる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル
基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールア
ミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロ
キシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水
酸基、シアノ基である。

【0335】特に好ましい化合物として、グアニジン、
1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメ
チルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリ
ジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジ
ン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノ
ピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ
-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジ
ン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6
-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-ア
ミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジ
ン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-ア
ミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-
-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジ
ン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)
ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラ
ゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラ
ゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチル
ピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、
4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3
-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-ア

ミノエチル)モルフォリン、トリメチルイミダゾール、
トリフェニルイミダゾール、メチルジフェニルイミダゾ
ール等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0336】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であ
るいは2種以上一緒に用いられる。含窒素塩基性化合物
の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重
量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましく
は0.01~5重量部である。0.001重量部未満で
は上記効果が得られない。一方、10重量部を超えると
感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0337】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物に
は必要に応じて、更に界面活性剤、染料、顔料、可塑
剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフ
エノール性OH基を2個以上有する化合物等を含むこと
ができる。

【0338】本発明の感光性樹脂組成物には、界面活性
剤を含有することが好ましい。具体的には、ポリオキシ
エチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステア
リルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポ
リオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチ
レンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチル
フェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノ
ールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエ
ーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン
ブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソ
ルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレ
ート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレ
エート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪
酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウ
レート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテ
ート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレ
ート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエ
ート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレ
ート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル
類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF
352(新秋田化成(株)製)、メガファックF17
1、F173、F176、F189、R08(大日本イ
ンキ(株)製)、フロラードFC430、FC431
(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG71
0、サーフロンS-382、SC101、SC102、
SC103、SC104、SC105、SC106(旭
硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロ
キサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)や

アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフ
ローNo. 75、No. 95（共栄社油脂化学工業
（株）製）、トロイズルS-366（トロイケミカル
（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性
剤の中でも、フッ素系またはシリコン系界面活性剤が塗
布性、現像欠陥低減の点で好ましい。界面活性剤の配合
量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通
常0.01重量%～2重量%、好ましくは0.01重量
%～1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独で
あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0339】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を
添加し、使用する酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より
長波長領域に増感させることで、本発明の化学増幅型ポ
ジレジストをi又はg線に感度を持たせることができ
る。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェ
ノン、p,p'-テトラメチルジアミノベンゾフェ
ノン、p,p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェ
ノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エト
キシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、
フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベン
ゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニル
アントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フ
ェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセ
ナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニ
リン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロ
アニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルア
ミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアント
ラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、1,2-
ベンズアンスラキノ、3-メチル-1,3-ジアザ-
1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-
ナフトキノ、3,3'-カルボニルビス（5,7-
ジメトキシカルボニルクマリン）及びコロネン等である
がこれらに限定されるものではない。

【0340】現像液に対する溶解性を促進させるフェノ
ール性OH基を2個以上有する化合物としては、ポリヒ
ドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ
化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシ
ン、フロログルシド、2,3,4-トリヒドロキシベン
ゼン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾ
フェノン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス（4-ヒドロキシフェ
ニル）-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、トリス
（4-ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（4-ヒド
ロキシフェニル）エタン、1,1'-ビス（4-ヒド
ロキシフェニル）シクロヘキサンがある。

【0341】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物
は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗
布するものであり、使用することのできる溶媒として
は、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロ
ペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メ
チルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエー
テル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メ
トキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチ
ルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチ
ルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸
エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロ
ピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、
ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、
ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラ
ヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるい
は混合して使用する。

【0342】上記化学増幅型ポジレジスト組成物は精密
集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリ
コン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等
の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して
露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジス
トパターンを得ることができる。

【0343】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物の
現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カ
リウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナ
トリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無
機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の
第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン
等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチル
アミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、
トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルム
アミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアン
モニウムヒドロキシド、トリメチル（2-ヒドロキシエ
チル）アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモ
ニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒ
ドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシ
ド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、
ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシ
ド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキ
シド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシ
ド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ
ブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウ
ム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカ
リ類の水溶液等がある。

【0344】

【実施例】以下、本発明によって更に具体的に説明する
が、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例で用いた樹脂、酸発生剤、有機塩基、界面活性
剤）本発明の樹脂の合成は、アセタール化に関してはビ
ニルエーテルを用いる方法、アルコールとアルキルビニ
ルエーテルを用いたアセタール交換法のいずれを用いて
も合成することができる。

〔合成例I-1 ビニルエーテルの合成〕フェネチルアル
コール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへ酢
酸水銀を添加して室温にて12時間攪拌した。酢酸エチ

ル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル (X-1) を得た。

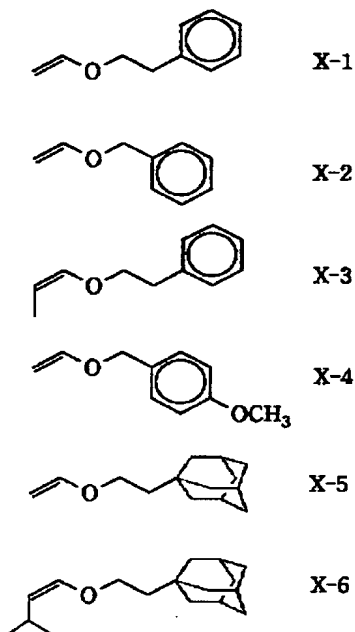
〔合成例 I-2 ビニルエーテルの合成〕フェネチルアルコール中にエチルビニルエーテルを混合し、そこへパラジウム-1,10フェナントロリン錯体を混合させ、室温で20時間攪拌した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル (X-1) を得た。

〔合成例 I-3 ビニルエーテルの合成〕フェニルマグネシウムブロミド又はフェニルリチウムのTHF溶液に2-クロロエチルビニルエーテルを加え、16時間加熱還流した。酢酸エチル、水により抽出、水洗した後、減圧蒸留により目的物であるフェネチルビニルエーテル (X-1) を得た。

〔合成例 I-4~10〕合成例 I-1 と同様の方法を適宜選択し、X-2~X-6 のビニルエーテルをそれぞれ得た。

【0345】

【化175】



【0346】〔合成例 II-1〕p-アセトキシスチレン 32.4 g (0.2 モル) を酢酸ブチル 120 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を2.5時間置*

〔合成例 III-1〕

合成例 II-3 で得られたアルカリ可溶性樹脂 R-3

20 g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 80 ml をフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、合成例 I-1 で得られたビニルエーテル X-1 を7.0 g とp-トルエンスルホン酸 50 mg を加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチ*

〔合成例 III-2〕

*きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 150 ml に溶解した。これに水酸化ナトリウム 7.7 g (0.19 モル) / 水 50 ml の水溶液を添加し、3時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200 ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン) アルカリ可溶性樹脂 R-1 を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は15000であった。

【0347】〔合成例 II-2〕常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー 35.25 g (0.2 モル) 及びt-Buスチレンモノマー 5.21 g (0.05 モル) をテトラヒドロフラン 1000 ml に溶解した。窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン 150 ml に溶解した。これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5 L の超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルスチレン) 共重合体アルカリ可溶性樹脂 R-2 を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は12000であった。

【0348】〔合成例 II-3〕日本曹達株式会社製、ポリ(p-ヒドロキシスチレン) (VP8000) をアルカリ可溶性樹脂 R-3 とした。重量平均分子量は9800であった。

【0349】

※ルアミンを添加して反応を終了した。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂 B-1 を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は11000であった。

【0350】

合成例II-3で得られたアルカリ可溶性樹脂R-3

20g

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

*0であった。

(PGMEA) 80mlをフラスコ中で溶解し、減圧蒸留を行い、水とPGMEAを共沸留去した。含水が十分低くなったことを確認した後、フェネチルアルコールを7.0gとt-ブチルビニルエーテル6.5gおよびp-トルエンスルホン酸50mgを加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチルアミンを添加して反応を終了した。反応液に酢酸エチルを添加、さらに水洗した後、減圧留去によって酢酸エチル、水、共沸分のPGMEAを留去し、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-1を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は1100*

【0351】同様に、下記表1に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、本発明に係る置換基を有する樹脂B-2～B-12を得た。同様に、下記表1に示したアルカリ可溶性樹脂とビニルエーテルを用い、上記と同様の樹脂を合成し、更にそこへピリジン1.5g、無水酢酸1.5gを加えて室温にて1時間攪拌して、本発明に係る置換基を有するアルカリ可溶性樹脂B-13～B-24を得た。

【0352】

【表1】

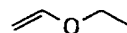
樹 脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー	使用した酸無水物
B-1	X-1	R-3	なし
B-2	X-2	R-3	なし
B-3	X-3	R-3	なし
B-4	X-4	R-3	なし
B-5	X-5	R-3	なし
B-6	X-6	R-3	なし
B-7	X-1	R-2	なし
B-8	X-2	R-2	なし
B-9	X-3	R-2	なし
B-10	X-4	R-2	なし
B-11	X-5	R-2	なし
B-12	X-6	R-2	なし
B-13	X-1	R-3	無水酢酸
B-14	X-2	R-3	無水酢酸
B-15	X-3	R-3	無水酢酸
B-16	X-4	R-3	無水酢酸
B-17	X-5	R-3	無水酢酸
B-18	X-6	R-3	無水酢酸
B-19	X-1	R-1	無水酢酸
B-20	X-2	R-1	無水酢酸
B-21	X-3	R-1	無水酢酸
B-22	X-4	R-1	無水酢酸
B-23	X-5	R-1	無水酢酸
B-24	X-6	R-1	無水酢酸

【0353】また、前述のアセタール交換法を用いても対応するアルコールとt-ブチルビニルエーテルから同様にB-2～B-24が得られた。

【0354】〔合成例IV-1〕下記表2に示したアルカリ可溶性樹脂と、下記式で示されるエチルビニルエーテル(Y-1)を用い、樹脂C-1を得た。

【0355】

【化176】



Y-1

【0356】

【表2】

樹 脂	使用したビニルエーテル	幹ポリマー
C-1	Y-1	R-3

【0357】また、樹脂C-2として、特開平8-12503032号公報記載のポリ(p-1-ベンジルオキシ-

1-メチルエトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-tert-ブトキシスチレン)を使用した。

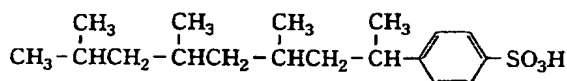
【0358】〔合成例V-1〕(D-1の合成)

市販のトリアリールスルホニウムCl塩(Fluka製トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)、トリフェニルスルホニウム、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオ)ジフェニルスルフィドなどの混合物の水溶液19.9g(0.030モル)をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液には下記構造のハード型(分岐型)ドデシルベンゼンスルホン酸のNa塩10.5g

(0.030モル)のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再結晶させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体15.5gを得た。NMR測定により、この固体が目的物である酸発生剤(D-1)であることを確認した。

【0359】

【化177】



【0360】〔合成例V-2〕(D-2の合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド68g(0.174mol)と酸化銀42.5g(0.183mol)をメタノール500mlに溶解し、室温にて5時間攪拌した。不溶分をろ別し、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸59.4g(0.209mol)を加え、室温にて3時間攪拌した後、濃縮して粉体とし、それを水洗した。得られた粉体を酢酸エチル/アセトン=6/4にて再結晶し、目的物である酸発生剤(D-2)を50g得た。構造はNMRにて確認した。

【0361】〔合成例V-3〕(D-3の合成)

五酸化リン7gとメタンスルホン酸70gを攪拌混合させ溶解させ、室温にて攪拌した。ジフェニルスルホキシド25g(0.124mol)とn-ブトキシベンゼン20.4g(0.136mol)を添加、攪拌し、50℃で4時間攪拌した。得られた反応液を500mlの氷水に注ぎ、トルエン150mlにて2回洗浄、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドで弱アルカリ性にし、ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムメタンスルホネートの水溶液を得た。これに、酢酸エチル1000mlを加え攪拌した後、2-スルホベンゾイックアシッドサイクリック無水物26g(0.14mol)にブタノールを加えた溶液を加え、攪拌した。有機相と水相に分液するので10%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液500mlにて2回洗浄し、さらに水洗3回行い、有機相を乾燥、濃縮し目的物である酸発生剤(D-3)を得た。

【0362】〔合成例V-4〕(D-4の合成)

1) ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成

ペンタフロロベンゼンスルホニルクロリド25gを氷冷下メタノール100mlに溶解させ、これに25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

2) ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(D-4)の合成

t-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170mlを混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮すると、ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500mlを加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(D-4)が得られた。

【0363】〔合成例V-5〕(D-5の合成)

ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後ヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート(D-5)が得られた。

【0364】〔合成例V-6〕(D-6の合成)

トリアリールスルホニウムクロリド50g(Fluka製トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)を水5

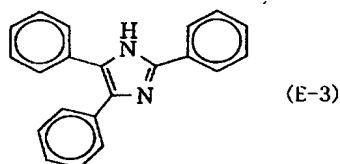
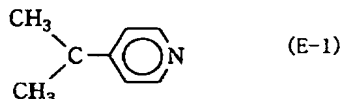
0 0 m l に溶解させ、これに過剰量のペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペンタフロロベンゼンスルホネート (D-6) が得られた。

【0365】また、酸発生剤 D-7 として、特開平 8-123032 号公報記載の 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オンを使用した。D-8 及び D-9 は、各々、先に例示した (I I-4 f) 及び (I I-5) を表す。

【0366】有機塩基として下記構造の (E-1)、(E-2)、(E-3) を使用した。

【0367】

【化 178】



20

*

表 3

	樹脂	樹脂の量 (g)	酸発生剤	酸発生剤の量 (g)	有機塩基	有機塩基の量 (g)	界面活性剤
実施例 1	B-1	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 2	B-2	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 3	B-3	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 4	B-4	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 5	B-5	1.95	D-2	0.15	E-1	0.002	F-2
実施例 6	B-6	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 7	B-3	1.95	D-1/D-8	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 8	B-3	1.95	D-1/D-9	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 9	B-3	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 10	B-3	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 11	B-5	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 12	B-6	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 13	B-1	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 14	B-2	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 15	B-3	1.95	D-4	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 16	B-4	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 17	B-5	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2/F-1
実施例 18	B-6	1.95	D-2/D-4	0.15	E-2	0.002	F-2/F-1
実施例 19	B-6	1.95	D-2/D-6	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 20	B-8	1.95	D-2/D-5	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 21	B-8	1.95	D-4/D-5	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 22	B-6	1.95	D-2/D-3	0.15	E-1/E-2	0.002	F-1
比較例 1	C-1	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	—
比較例 2	C-2	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—
比較例 3	C-1	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	—

【0371】表 3 中、D-2/D-3、D-2/D-4、D-2/D-6、D-2/D-5、D-4/D-5 の使用割合は全て 50 : 50 であった。実施例 17、18 の F-2/F-1 の使用割合は 50 : 50 であった。

*【0368】界面活性剤 (F-1) として、メガファック R08 (大日本インキ (株) 製) を使用した。界面活性剤 (F-2) として、トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製) を使用した。

【0369】(実施例 1~22、比較例 1~3)

〔感光性組成物の調製と評価〕下記表 3 に示す各素材を PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 8 g に溶解し、0.2 μm のフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。なお、界面活性剤の使用量は 0.0035 g であった。このレジスト溶液を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、130℃、60 秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 0.3 μm のレジスト膜を得た。

【0370】

【表 3】

実施例19、20のE-2/E-3の使用割合は60:40であった。実施例22のE-1/E-2の使用割合は50:50であった。これらの使用割合は表5においても同じである。

【0372】このレジスト膜に、電子線照射装置（加速電圧50KeV）を用いて照射を行った。照射後100℃ホットプレートで60秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハ上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストの性能を評価した。その結果を表4に示す。解像力は0.15μmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。得られたレジストパターンを光学顕微鏡あるいはSEMで観察 *

表4

実施例No.	解像力(μm)	レジストパターン形状	線幅変動率(%)
1	0.13	◎	<2
2	0.13	◎	<2
3	0.13	○	<2
4	0.13	○	<2
5	0.12	○	<2
6	0.13	◎	<2
7	0.12	◎	<2
8	0.12	◎	<2
9	0.13	○	<2
10	0.13	◎	<2
11	0.13	○	<2
12	0.12	○	<2
13	0.13	○	<2
14	0.12	○	<2
15	0.12	○	<2
16	0.13	○	<2
17	0.13	○	<2
18	0.12	○	<2
19	0.13	○	<2
20	0.13	◎	<2
21	0.13	○	<2
22	0.13	○	<2
比較例1	0.12	x	8
比較例2	0.13	x	10
比較例3	0.13	x	8

【0374】表4の結果から明らかなように、本発明に係る各実施例のポジ型レジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のレジスト組成物は、特にレジストパターン形状及び引き置き時間による線幅変動について不満足なものであった。

【0375】（実施例23～56、比較例4～6）下記表5に示すように一般式（I）、（II）、（III）で示される構造単位の樹脂を調製した以外は実施例1～22

*し、レジストパターンの逆テーパーの度合いを観察した。パターンの逆テーパーの傾きの度合いが、非常に少ないもの（殆ど矩形プロファイル）を◎、少ないものを○、パターンの逆テーパーが明らかに観察されるものを×とした。また、上記のように得られたレジスト膜を電子線照射装置内で高真空下240分間放置したのち、上記と同様に、露光、現像しレジストパターンを形成した。上記のように高真空下240分間放置して得られたパターンの限界解像線幅（A）と、高真空下で放置しないで得られたパターンの限界解像線幅（B）とを測定し、その変動率を下記のように計算した。その値は小さいほうがよい。

$$\text{変動率} = \{1 - |(B) - (A)| / (B)\} \times 100$$

【0373】

【表4】

と同様にしてレジスト液を作製し、同様にして0.3μmのレジスト膜を得た。実施例1～22と同様の方法で解像力、レジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動について評価した結果を表6に示す。

【0376】

【表5】

表 5

	樹脂	樹脂の 組成比	樹脂 の量 (g)	酸 発生剤	酸発生 剤の量 (g)	有機塩基	有機塩 基の量 (g)	界面 活性剤
実施例 23	B-13	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 24	B-14	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 25	B-15	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 26	B-16	20/10/70	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 27	B-17	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-1	0.002	F-2
実施例 28	B-18	20/10/70	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 29	B-7	15/7/78	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 30	B-8	15/7/78	1.95	D-2	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 31	B-9	15/7/78	1.95	D-2	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 32	B-10	17/7/25	1.95	D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
実施例 33	B-11	17/7/25	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 34	B-12	15/7/78	1.95	D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
実施例 35	B-19	18/10/72	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 36	B-20	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 37	B-21	20/10/70	1.95	D-2	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 38	B-22	20/10/70	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 39	B-23	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 40	B-24	18/10/72	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 41	B-14	18/10/72	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 42	B-14	18/10/72	1.95	D-3	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 43	B-14	18/10/72	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 44	B-14	18/10/72	1.95	D-5	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 45	B-14	18/10/72	1.95	D-6	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 46	B-12	15/7/78	1.95	D-1	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 47	B-12	15/7/78	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 48	B-12	15/7/78	1.95	D-4	0.15	E-2	0.002	F-2
実施例 49	B-12	15/7/78	1.95	D-5	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 50	B-12	15/7/78	1.95	D-6	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 51	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-8	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 52	B-12	15/7/78	1.95	D-2/D-9	0.15	E-2	0.002	F-1
実施例 53	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 54	B-12	15/7/78	1.95	D-2/D-3	0.15	E-2/E-3	0.002	F-2
実施例 55	B-14	18/10/72	1.95	D-2/D-8	0.15	E-3	0.002	F-1
実施例 56	B-12	15/7/78	1.95	D-2/D-9	0.15	E-2/E-3	0.002	F-1
比較例 4	C-1	40/10/60	1.95	D-2	0.15	E-2	0.002	-
比較例 5	C-2	80/10/60	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	-
比較例 6	C-1	40/10/60	1.95	D-7	0.15	E-2	0.002	-

【0377】

【表 6】

表 6

実施例 No.	解像力(μm)	レジストパターン形状	線幅変動率(%)
23	0.13	○	<2
24	0.13	○	<2
25	0.13	○	<2
26	0.13	⊗	<2
27	0.12	○	<2
28	0.13	○	<2
29	0.13	⊗	<2
30	0.13	○	<2
31	0.12	○	<2
32	0.13	⊗	<2
33	0.13	○	<2
34	0.13	○	<2
35	0.12	○	<2
36	0.13	○	<2
37	0.12	○	<2
38	0.13	○	<2
39	0.13	○	<2
40	0.12	○	<2
41	0.13	⊗	<2
42	0.13	○	<2
43	0.13	⊗	<2
44	0.13	○	<2
45	0.12	○	<2
46	0.12	○	<2
47	0.13	○	<2
48	0.12	○	<2
49	0.13	○	<2
50	0.13	○	<2
51	0.12	⊗	<2
52	0.12	⊗	<2
53	0.12	○	<2
54	0.12	○	<2
55	0.12	⊗	<2
56	0.12	⊗	<2
比較例 4	0.12	x	10
比較例 5	0.13	x	8
比較例 6	0.12	x	10

【0378】表6の結果から明らかなように、本発明に係る各実施例のポジ型レジスト組成物は、特にレジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動についてより一層の改善がなされ、それぞれ満足すべき結果を得たが、各比較例のレジスト組成物は、特にレジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動について不満足なも*

*のであった。

【0379】

【発明の効果】本発明によれば、レジストパターンプロファイル、真空チャンバー内での引き置きによる線幅変動が改善された化学増幅型ポジ型レジスト組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 白川 浩司
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 安波 昭一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AC05 AC06 AD03
BE00 BE10 BG00 CB08 CB17
CB41 CB45 FA17
4J100 AB07P AB07Q BA02H BA02Q
BA03P BA04Q BC02H BC43H
BC43Q CA04 CA27 DA09
HA19 HA61 HB25 HC13 HC71
HE14 JA38